

石油暨石化科技產業科技學術合作

八十九年度期末報告

凝膠衍生除硝觸媒之動力學探討

(Kinetic Study on Gel-derived DeNO_x Catalysts)

計畫編號：NSC 89-CPC-7-032-003

執行期限：民國 89 年 10 月 01 日至民國 90 年 09 月 30 日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：余 宣 賦

執行單位：淡江大學 化學工程系

中華民國 90 年 10 月 25 日

中文摘要

關鍵詞：溶膠-凝膠法、含浸法、除硝觸媒、NO 轉化率、活化能

本研究最終目的是量測所製備之除硝觸媒之相關反應動力資料。所需除硝觸媒中，莫耳比為1：1之 TiO_2 - SiO_2 觸媒載體是以溶膠-凝膠法來製備；然後，以改良的含浸法將觸媒的活性體（ V_2O_5 及 V_2O_5 - WO_3 - CuO ）均勻分布於觸媒載體上而得到我們所需之除硝觸媒。製得的觸媒載體及觸媒以BET、XRD、SEM、TEM及EDS作比表面積、孔洞總體積及結晶度等之特性分析。溶膠-凝膠法所製得的 TiO_2 - SiO_2 載體，為一均勻度高、結晶度低的混合氧化物；此外，使用一改良的含浸法，能將觸媒活性物質均勻地分布在觸媒載體上。所製得的除硝觸媒經一氧化氮轉化率活性以及毒化測試顯示所製備的除硝觸媒具有相當高的活性，即使在含有二氧化硫的環境中，依然能保持其高活性的表現。尤其是 V_2O_5 - WO_3 - CuO/TiO_2 - SiO_2 觸媒，在含二氧化硫的環境中仍能在溫度623K時達到100%的轉化率。藉由活化能的計算，得到 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ - SiO_2 觸媒的活化能與頻率因子分別為 20.452 kJ/mol 和 10490 $\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{s})$ ； V_2O_5 - WO_3 - CuO/TiO_2 - SiO_2 觸媒的活化能為17.12 kJ/mol，而頻率因子為10187 $\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{s})$ 。

ABSTRACT

Keywords: Sol-gel method, Impregnation, De-NO_x catalysts,
NO conversion, Activation energy

The main object of this work was to determine the relative kinetic data for the de-NO_x catalysts prepared in the study. V₂O₅/TiO₂-SiO₂ and V₂O₅-WO₃-CuO/ TiO₂-SiO₂ catalysts for De-NO_x were prepared, using a sol-gel method for preparing catalytic support (TiO₂-SiO₂) and a modified impregnation method for coating the active compounds on the supports. The specific surface area, total pore volume, pore size distribution, crystallinity and homogeneity of the particles obtained were studied using BET, XRD, SEM, TEM and EDS. Using a modified impregnation method, the active compounds were well dispersed on TiO₂-SiO₂ supports. These catalysts have high activities on de-NO_x process, even in the existence of SO₂. The prepared V₂O₅-WO₃-CuO/TiO₂-SiO₂ catalyst achieves a 100% conversion of NO in the existence of SO₂ at 623 K. The activation energies and frequency factors for the prepared SCR catalysts are 20.452 kJ/mole and 10490 cm³/(g • s) for V₂O₅/TiO₂-SiO₂ and 17.12 KJ/mole and 10187 cm³/(g • s) for V₂O₅-WO₃-CuO/TiO₂-SiO₂.

目 錄

中 文 摘 要	i
ABSTRACT	ii
一、 前言	1
二、 文獻回顧	4
SCR 觸媒載體	4
SCR 觸媒之活性成份	6
SCR 反應	8
三、 實驗過程	22
觸媒載體之製備	23
觸媒活性物之製備	25
特性分析	25
觸媒活性	27
觸媒動力學資訊	27
四、 結果與討論	30
觸媒載體	30
除硝觸媒	37
觸媒活性	40
觸媒抗毒性	44
觸媒活化能	46
五、 結論	55
參考文獻	56

一、前言

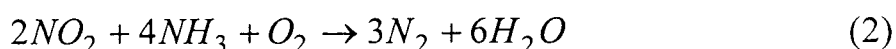
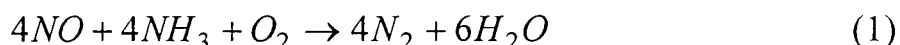
空氣污染是一個相當重要的環境問題，例如 NO_x 與 SO_x 所造成之酸雨，對我們的地球及水的生態具有相當大的影響，所以我們必須儘可能的解決這些問題¹。降低我們空氣品質的最主要污染源，就是汽機車等交通工具及工廠煙囪所排出的廢氣。這些廢氣最主要的成分包括碳氧化物(CO 及 CO_2)、氮氧化物(NO_x)、碳氫化物、硫氧化物(SO_x)、灰塵以及油煙等。其中， NO_x 是降低空氣品質及導致酸雨的最主要化學成分。

所謂的 NO_x 事實上包含了 7 種不同氮氧化物： NO 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 及 N_2O_5 。其中 NO 及 NO_2 為 NO_x 中的主要組成。在 NO_x 的排放源中，大約有 95% 是來自於化石燃料及生物體的燃燒；此外， NO_x 的產生也會因光照、同溫層及氮氣的氧化而產生。為了減少 NO_x 的排放，各種技術便應運而生，例如煙道氣再循環法 (Flue Gas Recirculation Method, FGR) 以及選擇性觸媒還原法 (Selective Catalytic Reduction Process, SCR)，這些都是在工業上常用的方法。本研究即在製備 SCR 程序所用之陶瓷觸媒。

選擇性觸媒還原法(SCR)是美國在 1959 年所研發²，而且是除

硝程序中最常用的一種。在 SCR 法中，NO_x 最後會被還原成 N₂。

雖然 NH₃、H₂、CO，甚至 H₂S 都可以作為 SCR 法的還原介質，但是 NH₃ 仍是在此法中最常使用的還原氣體。在 SCR 程序中 NO_x 被 NH₃ 還原的反應可以寫成如下的式子：



V₂O₅/TiO₂ 是在工業上最常用的 SCR 觸媒，而且也已被廣泛的研究討論³⁻⁶。V₂O₅ 是最能將 NO_x 完全轉化成 N₂ 的觸媒活性成分；然而，它同時也能增加 SO₂ 轉化為 SO₃ 的速率⁷，而 SO₃ 的存在會導致所使用的觸媒遭毒化。為了增加化學穩定性及對 SO₃ 的抵抗力，通常會在 V₂O₅/TiO₂ 觸媒中加入其他金屬氧化物。Bosch 及 Janssen⁸ 發現，WO₃ 不只是 SCR 的觸媒活性物，同時也能加寬操作的溫度範圍以及減緩氣體中 SO₂ 的氧化。另一方面，Kiel 等人⁹ 發現將 CuO 加入除硝觸媒中，可以增加觸媒的活性及抗毒性。為了增加 SCR 觸媒的活性及抗毒性，我們以溶膠凝膠法(Sol-Gel Method) 製備觸媒載體，並以改良式含浸法(Modified Impregnation Technique) 將觸媒活性物塗佈在載體表面，以此製備出 V₂O₅/TiO₂- SiO₂ 及 V₂O₅-WO₃-CuO/TiO₂-SiO₂ 觸媒。我們所製得之觸媒以 SEM、TEM、

EDS、BET 及 XRD 進行特性分析，而觸媒的除硝活性測試是經由一流體化床反應器進行測試。另外，藉著實驗之測試，觸媒之相關動力學資料會被估算。

本研究之主要目的包括：(1)製備高比表面積之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 載體；(2)製備高活性之 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 及 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 觸媒；(3)製備高抗毒性之 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 觸媒；(4)探究所製得觸媒之動力學資料。

二、文獻回顧

選擇性觸媒還原法是最常用的除硝方法之一。SCR 法的除硝效率深受所使用觸媒的種類所影響。一般來說，一個好的觸媒應該具有以下的幾種特性：

- (1)高觸媒活性及長使用時間；
- (2)高抗毒性；
- (3)高機械強度以抵抗磨耗；
- (4)寬廣的操作溫度範圍；
- (5)低成本。

SCR 法所使用的觸媒有相當多種，如 Pt、Pd、Ru、 V_2O_5/TiO_2 、 $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 、 $V_2O_5-WO_3/SiO_2$ 、Cu-ZSM-5 或 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ ⁹⁻¹⁴。在 1976 年以後，大部分的 SCR 觸媒是由 V_2O_5 及其他氧化物所組成。

SCR 觸媒載體

氧化鈮(V_2O_5)以 $\gamma-Al_2O_3$ 為載體已被發現當 NH_3 存在時，對於

還原煙道氣中的氮氧化物具有很高的活性¹⁵。但是當 SO_2 存在時，此觸媒會促使 SO_2 與 NH_3 反應而形成硫酸氫銨 (NH_4HSO_4 ，373-573K)， NH_4HSO_4 會累積在觸媒表面而且會與 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反應形成硫酸鋁銨 ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ，723-873K) 或硫酸鋁 ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ，923~1073K)，這會導致觸媒的微孔隙被塞住，而且會使觸媒的活性產生無法回復的損耗。

以 TiO_2 為載體的 V_2O_5 觸媒在 SCR 程序中已被深入的探討，且在工業界中也被廣泛的使用。根據以往的研究報告指出，在許多氧化反應中， V_2O_5 以 TiO_2 為載體的表現優於以 Al_2O_3 及 SiO_2 為載體之觸媒^{4,16}。Inoma 等人¹⁷ 及 Wong¹⁸ 也指出，對 V_2O_5 觸媒而言， TiO_2 是比 Al_2O_3 更有效之觸媒載體。 TiO_2 的優點是它不只是觸媒載體，同時也是除硝反應的活性成分。然而， TiO_2 的缺點卻是機械強度較低、操作溫度範圍較窄、易與 SO_2 反應成為 SO_3 ，以及具有較低的比表面積。

SiO_2 同時也可做為 SCR 反應的觸媒載體。 SiO_2 的優點是它具有高比表面積、較好的機械強度，以及在酸性環境中具有較高的安定性。然而， SiO_2 的活性並不夠高，因此無法單獨進行有效的除硝反應。根據之前的報告指出¹⁹，將 SiO_2 加入 TiO_2 中可以增加觸媒

在除硝反應中的活性。

SCR 觸媒之活性成分

工業上所使用的 SCR 觸媒主要是以 V_2O_5/TiO_2 (銳鈦礦)為主，再加入 WO_3 及 MoO_3 。這些觸媒具有相當高的活性可以將氣體中的 NO 還原為 N_2 ，但對於其他平行反應，如將 NO 還原為 N_2O 、 N_2 氧化為 NO_x ， SO_2 氧化為 SO_3 ，僅有較低之活性。其他的 SCR 活性物質如 CuO 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 及 Mn_2O_3 雖然在測試中發現對 SCR 反應有相當高的活性，但是對 N_2 的選擇性卻較低、操作溫度範圍狹窄、對 SO_2 轉化為 SO_3 有高轉化率，以及(或)在 SO_x 存在時具有較低的穩定性²⁰。

V_2O_5/TiO_2 觸媒是最普遍使用的 SCR 觸媒，而且也已被廣泛的研究討論^{2-4,16,17,20-26}。藉由震動(Raman 及紅外線)^{27,28} 以及 NMR 圖譜²⁹ 之分析發現 V_2O_5 在 TiO_2 表面具有多重結構。而單一(monomeric)及聚合(poly-meric)的氧化釩表面物種也被發現存在於單層覆蓋的 V_2O_5 表面上。觸媒測試結果顯示，以聚合形式存在的 V_xO_y 的特性活性較以單體形式存在者為高³⁰⁻³²。 V_2O_5 已被確認具有還原 NO_x ³³，以及氧化煙道氣中 SO_2 為 SO_3 的能力³⁴。 V_2O_5 在 V_2O_5/TiO_2 中的含量通常很低(<2 wt%)，而且在高硫應用環境下， V_2O_5 含量甚至可以

減至 1 wt%以限制觸媒反應器中 SO_2 氧化成 SO_3 。

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 觸媒已被廣泛應用於電廠中之 SCR 程序中，以去除 NO_x 。我們可以由以往的研究報告中知道 WO_3/TiO_2 的結構及反應性³⁵⁻³⁹。根據研究結果可以知道：(1) WO_3 可以抑制銳鈦礦的 TiO_2 相變化為金紅石相態的 TiO_2 ；(2)氧化鎢會在觸媒表面以單體氧化鎢及聚合的 W_xO_y 形態存在；(3)在低鎢含量時，通常是以單體氧化鎢的形態存在；(4) WO_3/TiO_2 的除硝活性較 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 為低。根據最近的報告指出， $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 對於鹼金屬氧化物及砷氧化物的毒化有較高的忍耐性，且與 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 相比，對於氨氣及 SO_2 的氧化反應有較低的反應性⁴⁰。因為 WO_3 在較低操作溫度時，有較高之活性而操作溫度提升時，其具有較高之 N_2 選擇率，所以 WO_3 加入 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 中，可以加寬 SCR 反應的操作溫度範圍^{41,42}。

過去 20 年來，已有許多研究報告指出使用 CuO 來除去 SO_2 ^{8,43-45}，或者在加入氨氣後同時除去氣體中的 SO_x 及 NO_x ⁴⁶⁻⁴⁹。一般來說， CuO 會置於多孔性載體中以製出一具有高穩定性之附著劑/觸媒。 SO_x 會在 573~723K 與 CuO 及氧氣反應生成硫酸銅(CuSO_4)。同時，在 SCR 反應中 CuSO_4 與 CuO 會以觸媒的形式與氨氣將 NO_x 還原為 N_2 及 H_2O 。反應過的 CuO /載體觸媒可在還原介質(如 H_2 、

CO 或 CH₄)的存在下將 CuSO₄ 還原為金屬銅，而得以再生。此再生反應可在與除去 NO_x 及 SO_x 相同之溫度下進行，以免除額外加熱或冷卻此觸媒。再生反應的出料氣體中多為 SO₂ 且可以進一步處理為硫酸或元素硫。再生後，此觸媒可以再被氧化來做移除 SO_x 及 NO_x 所需之觸媒。

SCR 反應

O₂ 的影響

在 SCR 反應中，當 O₂ 的濃度超過 2 vol% 時，反應氣體中的 O₂ 濃度即無任何影響。當 O₂ 的濃度低於此標準時會發現 NO_x 的轉化率會降低，這是因為整個反應程序會被觸媒的氧化還原性質所影響。圖 2.1 即為不同觸媒在氨氣存在下氧氣濃度對 NO 還原速率之影響¹³。我們可由此得到幾個結論^{13,17,33}，(1)在進料氣體中有氧氣的存在可以加速 NO_x 的移除，(2)當氧氣的濃度在 0.5~2 vol% 之間，NO_x 的轉化率有明顯的增加，當超過 2 vol% 時，則反應速率與氧濃度幾乎無任何關係，(3)當關閉氧氣流量時，NO_x 轉化率會逐漸減少，但是當氧氣供應恢復時，則轉化率會迅速回至之前的值。

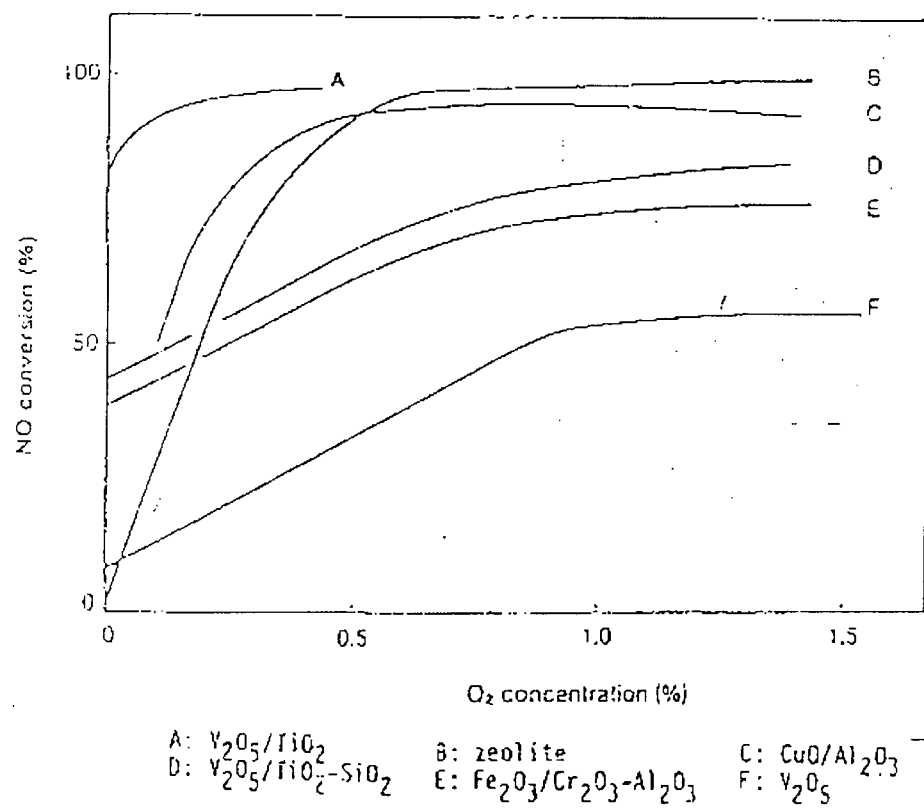


圖 2.1 各種除硝觸媒在 NH₃ 存在下，O₂ 濃度對 NO 轉化率之關係圖。

SO₂ 的影響

除了高穩定性、高除硝活性及寬廣的溫度範圍外，商業用 SCR 觸媒也需要具有低 SO₂ 氧化活性。熱力學上 SO₂ 與 O₂ 反應形成 SO₃ 的發生溫度範圍是在 373K~623K。此反應式如下所示



當溫度由 673 降至 523K 時反應速率常數增加近 100 倍的程度⁵⁰。我們同時也可以發現⁴⁹，V₂O₅ 可以促進 SO₂ 氧化為 SO₃。由 SO₂ 氧化所產生之 SO₃ 與原本存在氣相中的 SO₃ 會與 NH₃ 及 H₂O 反應生成硫酸氫銨(NH₄HSO₄)或硫酸銨((NH₄)₂SO₄)。這些銨鹽會沉積在反應器下游較低溫處，導致腐蝕的問題以及觸媒活性下降。(NH₄)₂SO₄ 或 NH₄HSO₄ 的沉積量受到硫酸銨及 NH₃+SO₃+H₂O 等物種平衡狀態之影響。這個問題是十分的重要，所以工業上的使用規格通常會限定 NH₃ 及 SO₃ 在 SCR 反應器中出口濃度的上限。在出料氣體中 SO₃ 的容許濃度約為 10 ppm，其所對應的實際 SO₂ 轉化率只有 1~2%⁵¹。在 SCR 反應中，SO₂ 的影響非是一個常複雜的問題，這是因為硫酸銨與硫酸氫銨會由均相反應所形成，且堆積在觸媒表面塞住微孔隙。在另一方面，我們通常不用鋁來做載體是因為會形成硫酸鋁而造成孔隙鎖閉⁵²。

NH₃ 的影響

理論上，注入 SCR 反應器的 NH₃ 的量，應該是以氣體中 NO_x 含量為基準並依據一定的莫耳比所計算而得；然而，在氣體中 NH₃ 並不會完全且均一的與 NO_x 混合，所以通常我們注入反應器中的 NH₃ 的量會較理論值為多。由圖 2.2 與 2.3⁵³ 可以看出，NO_x 的移除效率會隨著 NH₃ 濃度的增加而增加，當氨氣濃度過量至一程度時達一最大 NO_x 轉化率。

然而，未反應的的氨氣當沿著煙囪排放置大氣時，會對環境造成傷害，所以氨氣的用量應仔細的控制。此外，另一個限制氨氣用量的理由是在 SO₃ 存在時減少形成硫酸銨的機會。在氣體中，即使只有微量的 SO₂ 存在也會被 SCR 觸媒氧化為 SO₃。當氣體中同時具有過量的 NH₃ 以及水蒸汽，SO₃ 就會反應生成硫酸銨。硫酸銨 ((NH₄)₂SO₄)，是粉狀固體，會造成排放氣體中懸浮粒子含量的增加。硫酸氫銨，NH₄HSO₄，為一黏性物質，會沈積在觸媒層或反應器下游處，造成氣體流動阻塞及使反應器的效能降低。

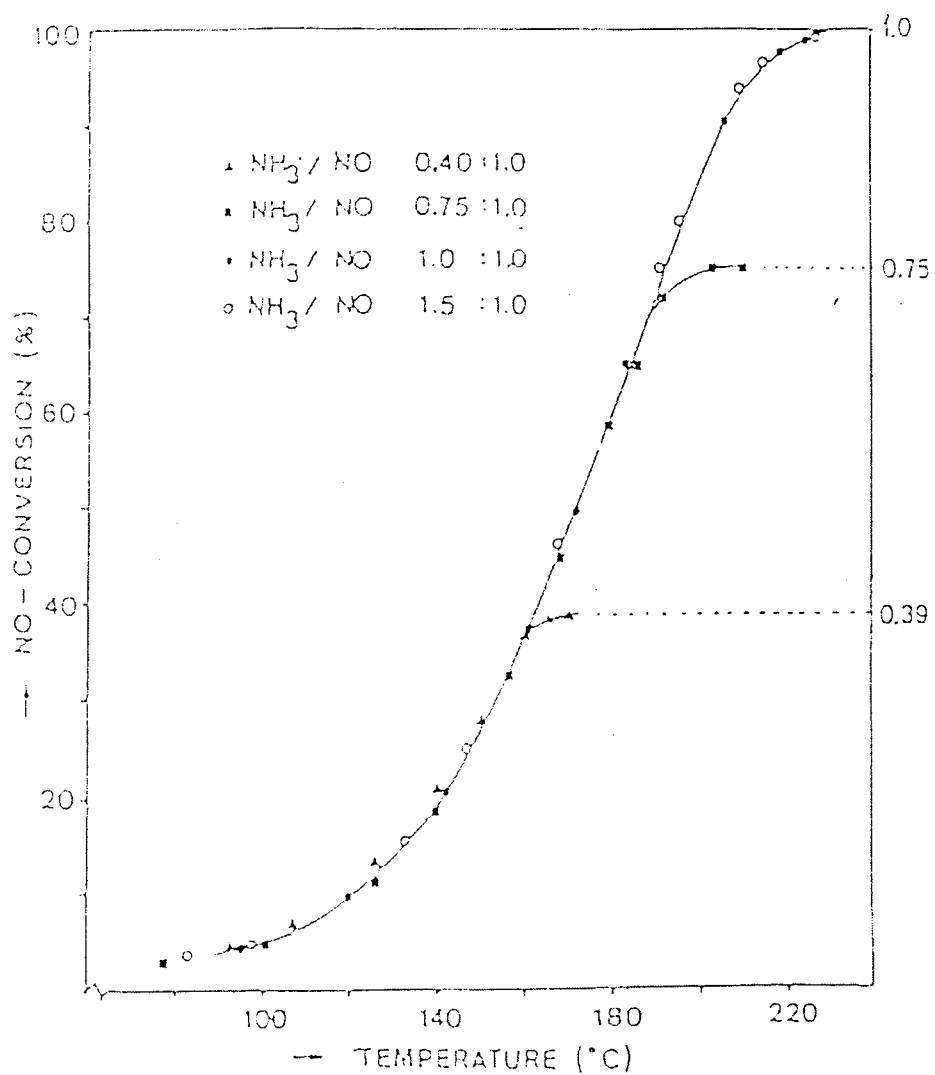


圖 2.2 NO 轉化率與 NH_3 初始濃度及反應溫度之關係。

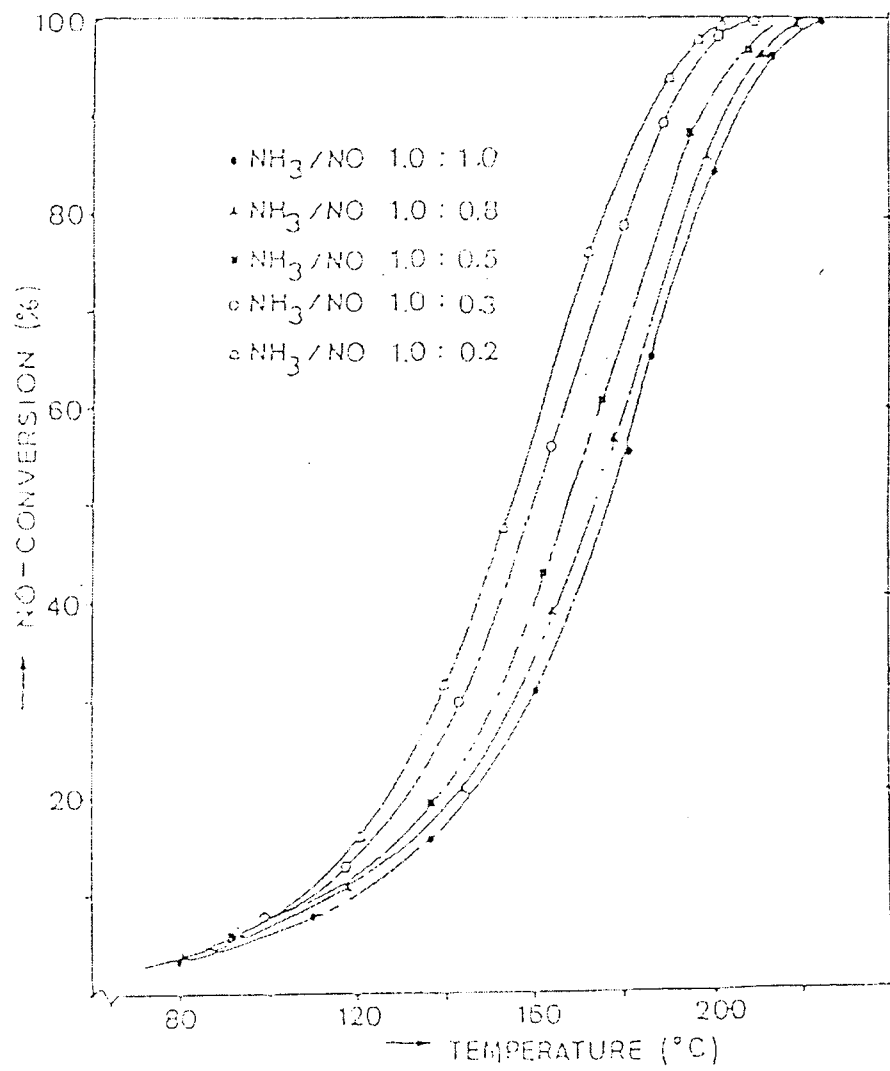


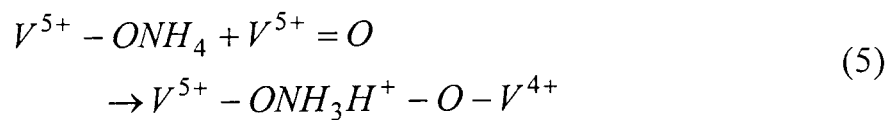
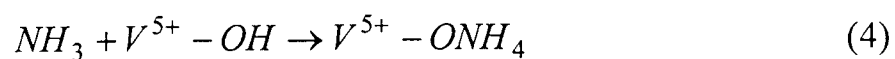
圖 2.3 VTT 觸媒之 NO 轉化率對 NH₃ 初始濃度及反應溫度之關係。

從圖 2.3 可以看到，當反應溫度不致於氧化 NH_3 時， NH_3/NO 莫耳比稍大於 1，可完全轉化 NO_x 而形成一無害之 N_2 。所以商業上 SCR 觸媒在標準觸媒活性測試時，進料氣體中 NH_3/NO_x 莫耳比為 1.1~ 1.2。值得注意的是，當 $\text{NH}_3/\text{NO}_x > 1$ 時，這些數據的動力學組成會近似零階反應⁵³。

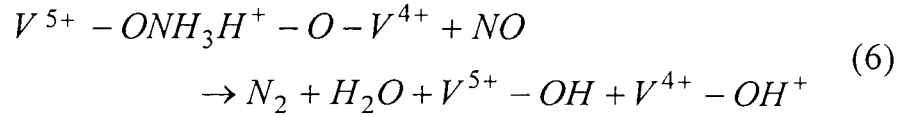
反應機制

藉由 FT-IR 及質譜儀的分析⁵⁴⁻⁵⁷可知整個 SCR 反應的循環，包括 NH_3 吸附在 $\text{V}^{5+}\text{-OH}$ 上，然後部分吸附的 NH_3 和弱吸附的 NO 反應，活性位址隨之再生。依照整個 SCR 反應的催化循環，我們可以將反應機制寫成如下的形式：

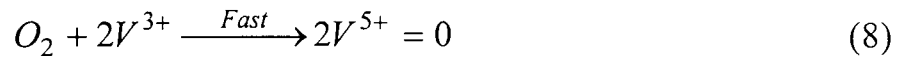
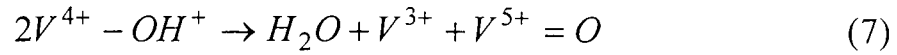
1. NH_3 的吸附(SCR 反應是起始於 $\text{V}^{5+}\text{-OH}$ 位址的吸附平衡 關係)



2. 活化 NH_3 複合物與 NO 的反應



3. 活性位址再生



以上的這些反應機制可以圖示為圖 2.4。圖 2.4 為在一般工業使用下 SCR 反應的催化循環。這個圖示是由 V_2O_5/TiO_2 上兩個不同的功能所構成的，也就是酸化作用及氧化還原作用。SCR 反應是起始於 NH_3 吸附在 $V^{5+}-OH$ ，然後轉移全部或部分 H 原子至 $V^{5+}=O$ 以造成觸媒活化；此過程中也使得部分釩被還原。弱吸附的 NO 會和這個活性位址反應生成 N_2 及 H_2O ，同時釋出 $V^{5+}-OH$ 及 $V^{4+}-OH$ (或其他非 $V^{5+}-OH$ 的低價位數的氫氧化釩)。接著 $V^{4+}-OH$ 會被氧化因 $V^{5+}=O$ ⁵⁷。

DeNO_x Catalytic Cycle

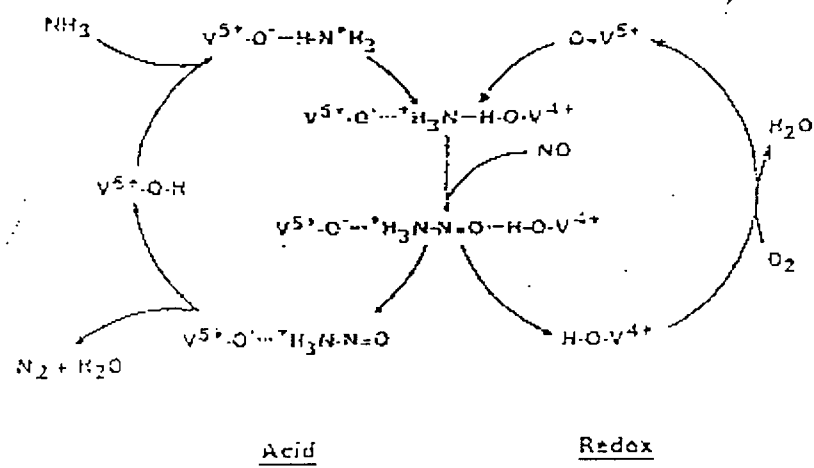


圖 2.4 V₂O₅/TiO₂觸媒之 SCR 除硝反應循環示意圖。

過去許多研究報告已探討了含有 V_2O_5 之觸媒的反應機制^{58,59}，同時也指出，在較稀薄的環境中(NO 濃度在 1000 ppm 以下)， NH_3 吸附在觸媒表面後和氣態的 NO 以 Eley-Rideal 的機制反應生成 N_2 及 H_2O ⁶⁰，而此機制也普遍被認同與接受。另一方面，Takagi 和他的研究成員^{61,62} 提出當 NOX 的濃度超過 10000 ppm 時，被吸附的 NH_3 及 NO 以 Langmuir-Hinshelwood 機制反應生成 N_2 及 H_2O 。Odriozola 等人⁶³ 也發現 NO 會被吸附在 TiO_2 載體上，然而 V_2O_5 並不能吸附 NO 。當 NO 還原為 N_2 是經由 Langmuir-Hinshelwood 機制所發生時，吸附的 NO 會覆蓋在 TiO_2 表面的 V_2O_5 之上。所以， NO 吸附在 TiO_2 表面上是使 V_2O_5/TiO_2 觸媒具有催化效果的重要原因。

以上的結果顯示，因反應狀況的不同，Langmuir-Hinshelwood 及 Eley-Rideal 機制在 NO 的選擇性觸媒反應中都是可能產生的。在一般的 SCR 反應條件下，強吸附的 NO 的量通常很少，因而 Eley-Rideal 機制是除硝過程中主要的反應機制。

圖 2.5 為在有氧氣存在的稀薄氣體狀態下， $NO-NH_3$ 與 V_2O_5 觸媒反應的反應機制，其反應步驟為⁵⁹：

(1) NH_3 強吸附在 $V=O$ 旁而成 $NH^{4+}_{(ad)}$ 。

(2) NO 和吸附的 NH_3 反應生成 N_2 、 H_2O 及 V-OH。

(3) 產生的 V-OH 會在被 O_2 或 $\text{V}=\text{O}$ 氧化。

依照此機制，當一 NO 及 NH_3 混和氣體被導入 V_2O_5 觸媒時， N_2 會被選擇性地生成。

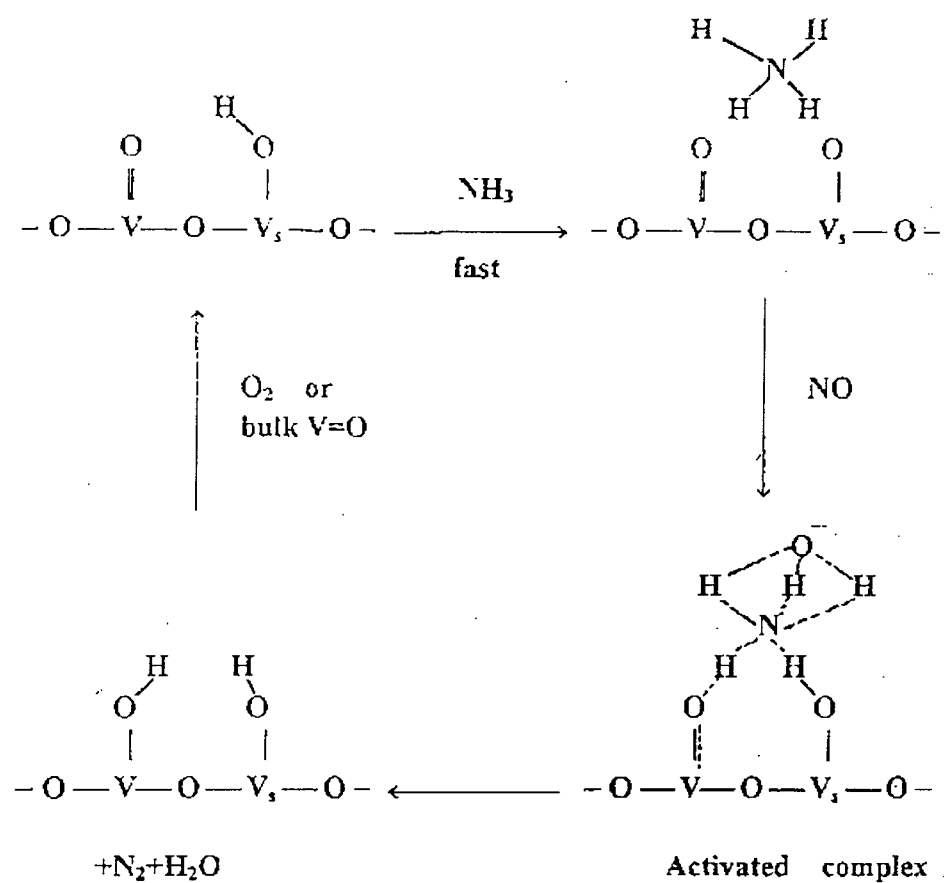


圖 2.5 NO-NH_3 在 V_2O_5 觸媒上之反應機制。當氣體中缺少 O_2 時， V-OH 會被母體的 V=O 再氧化為 V=O 。

動力學

Inomata 等人¹⁷以所對應的速率常數值大小來表示 SCR 反應中觸媒的活性。他們先假設此反應是 NO 的一階反應，且與 NH₃ 的濃度無關。

$$r = -\frac{1}{w} \frac{d[NO]}{dt} = k[NO]^1[NH_3]^0 \quad (9)$$

其中 r 為反應速率， w 為觸媒質量，而 k 是反應速率常數。在填充床的流動狀態下，一階反應速率常數可由 NO_x 的轉化率求得，如下所示

$$k = \frac{F_0}{[NO]_0 w} \ln(1-x) \quad (10)$$

其中 F_0 是 NO 的進料莫耳流率， $[NO]_0$ 是進料莫耳濃度， x 是 NO 的轉化率^{64,65}。

操作溫度範圍

SCR 除硝反應中，溫度對於 NO_x 的轉化率是一個很重要的因素。在 SCR 中，達到高 NO 轉化率所對應的反應溫度會隨著所使用的觸媒而改變。Beeckman 及 Hegedus⁶⁶ 指出在 598~673K 時

V_2O_5/TiO_2 會達到 85% 的 NO 轉化率。Ingemar 等人⁶⁷ 的研究發現， V_2O_5/TiO_2-SiO_2 觸媒在 500~630K 時對於 SCR 反應可以達到 100% 的 NO 轉化率。Luca 等人⁴¹ 指出， $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 在 550~723K 時可以達到 95% 的 NO 轉化率。Cheng 以及 Yang⁶⁸ 發現 WO_3/TiO_2 在 623~693K 可以達到 95% 的 NO 轉化率，但是當溫度低於 523K 時 WO_3/TiO_2 之觸媒活性非常低。Matralis 等人⁵¹ 指出， CuO/TiO_2 觸媒在 SCR 反應中，當溫度在 473~573K 時可以達到 90% 的 NO 轉化率，即 CuO/SiO_2 則在 593~643K 時可以達到 50~60% 的 NO 轉化率。

三、實驗過程

本研究中，實驗部分包括三部分：SCR 觸媒的製備，SCR 觸媒的特性分析，和 SCR 觸媒的活性測試。表 3.1 列出了在此研究中所使用的藥品。

表 3.1 本研究所使用之藥品簡表。

Chemicals	Formula	Purity	Supplier
Tetraethylorthosilicate	TEOS	R. G. (Reagent Grade)	FISHER SCIENTIFIC
Tetraethylorthotitanite	TEOT	R. G.	MERCK
Ethanol	Et-OH	Absolute, R.G.	MERCK
Ammonium metavanadate	(NH_4VO_3)	R.G.	MERCK
Ammonium metatungstate	$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.9%	STREAM CHEMICALS
Copper Nitric	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	77%	SHOWA
Oxalic acid	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	R. G.	MECRK

觸媒載體之製備

圖 3.1 為製備 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 觸媒載體之實驗流程，其中 Ti 與 Si 之莫耳比為 1：1。首先將所需乙醇量的一半來溶解四乙基矽(TEOS)與四乙基鈦(TEOT)，以形成 pH=6.23 之起始溶液。水的添加量為所使用 TEOS 與 TEOT 總莫耳數的 9 倍。為了使反應物更完全的混合，所需的水將先溶解於另一半的乙醇中，然後再倒入烷氧化物的醇溶液中。混合液在室溫下連續攪拌並使水解及縮合反應進行。膠化反應則在 333K 之烘箱中進行。所得之膠體再經 24 小時的 383K 乾燥熱處理，乾燥後粉體則放入 823K 之爐中熱處理 6 小時。

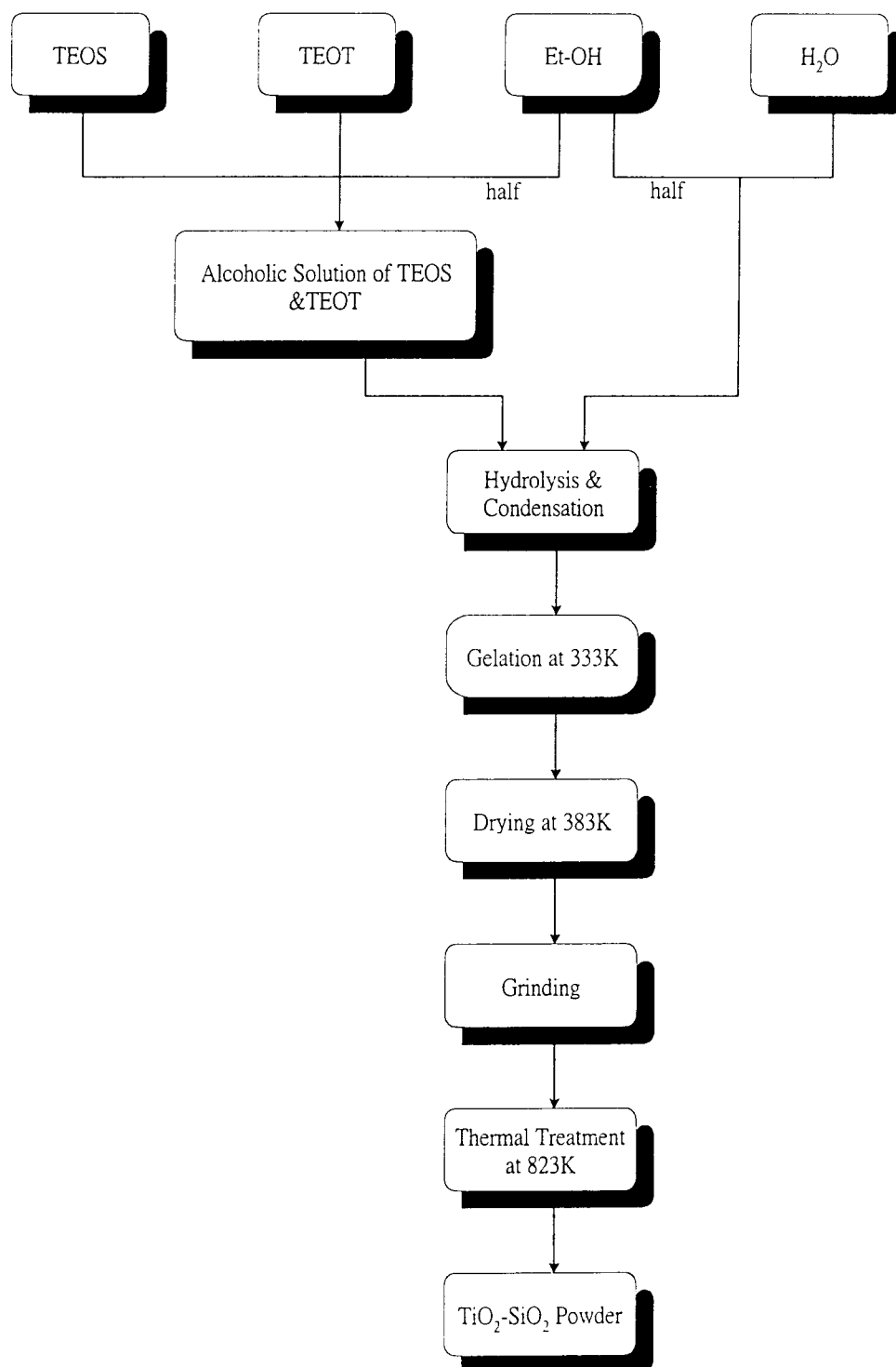


圖 3.1 製備 1 : 1 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 觸媒載體之流程圖。

觸媒活性物之製備

觸媒活性物如 V_2O_5 及 $V_2O_5-WO_3-CuO$ 是以改良式含浸法 (Modified Impregnation Method) 披覆於之前所製備之觸媒載體上。圖 3.2 為製備 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 及 $V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$ 觸媒之實驗流程。含浸法所用之溶液是將釩酸銨(NH_4VO_3)、鎢酸銨($(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$)及硝酸銅($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)溶於 1M 的草酸溶液。所有活性物質的總量為載體重量的 30%，其中 V、W、Cu 的莫耳比例為 1：1：1。在含浸之後，利用離心過濾來分離固體及液體，收集所得粉體在 353K 下乾燥一天，然後經 803K 熱處理 6 小時。

特性分析

以 PMI BET 吸附儀，在 77.15K 下量測所製得觸媒的氮氣吸附-脫附曲線，並藉由 BET 方程式與 T-plot 法計算出觸媒的比表面積及其孔洞體積。觸媒的粒徑分佈及粉體形態是將樣本鍍金後利用 Hitachi S800 掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察得知。觸媒的能量分佈圖譜(EDS)是利用 Hitachi S-2400 所得到。EDS 分析可以偵測到觸媒中的金屬元素莫耳比。

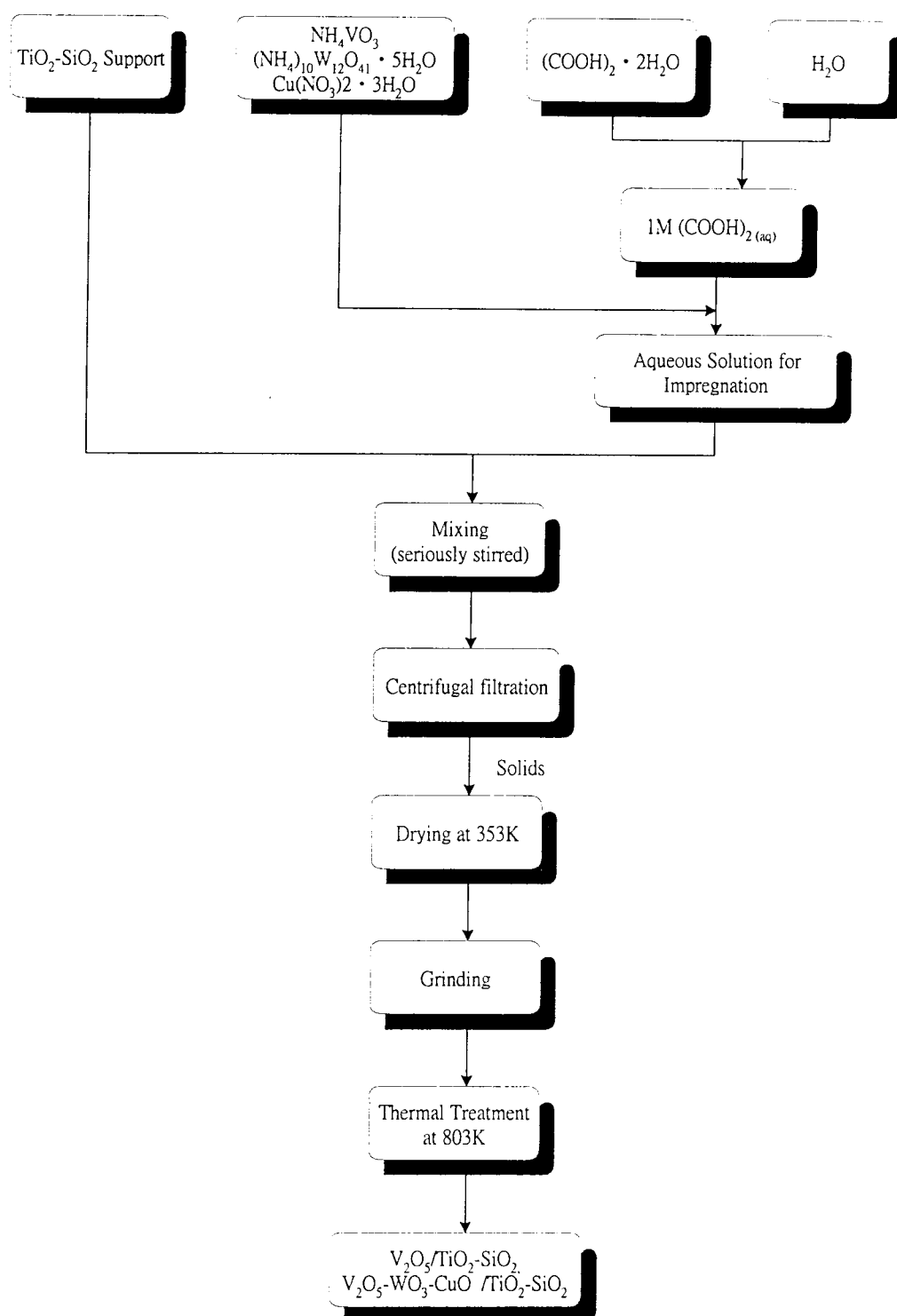


圖 3.2 製備 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 及 $V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$ 觸媒之
流程圖。

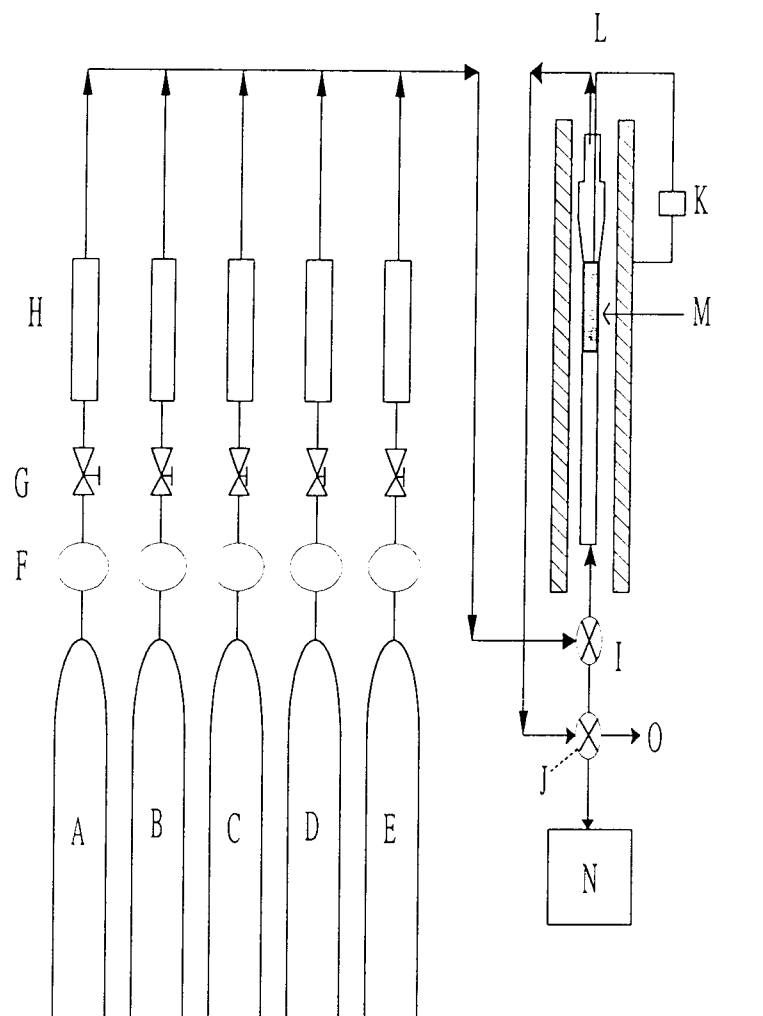
為了瞭解觸媒的晶粒大小、形狀及晶粒的分佈，我們利用 Hitachi H-7000 穿透式電子顯微鏡(TEM)來取得所需的顯微照片。X 光繞射儀(XRD)是使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射線的 MO3X-HF 型繞射儀，照射角度(2θ)是從 10° 到 80° 。從 XRD 可以得知化學組成、結晶度以及晶粒的大小。

觸媒活性

觸媒的 SCR 活性是藉由圖 3.3 所示之流體化床反應器系統來進行測試。我們將 50 毫克的觸媒置於反應器中，並控制氣體的空間流速約在 10000hr^{-1} ~ 7000hr^{-1} 之間。不同時間的出料氣體成分及組成的定量分析是經由一連結之氣相層析儀(Gas Chromatography, GC)來做線上分析。在 SCR 反應器中的 NO 轉化率即是由此數據計算而得。

觸媒動力學資訊

本研究所製得之 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 與 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 二種除硝觸媒，在 SCR 反應中所對應之活化能(Activation Energy)大小及頻率因子(Frequency Factor)值，將由在不同反應溫度與不同氣體空間速度下所得之 NO 轉化率，配合反應器之設計方程式



- | | |
|---|--------------------|
| A: He | I: Three-way valve |
| B: 2000 ppm NO/N ₂ | J: Six-way valve |
| C: 2000 ppm NH ₃ /N ₂ | K: Heater |
| D: Pure O ₂ | L: Thermal couple |
| E: 2000 ppm SO ₂ /N ₂ | M: Reaction space |
| F: Pressure controlled valve | N: GC |
| G: Needle valve | O: Exit of gases |
| H: Flow meter | |

圖 3.3 觸媒活性測試之裝置示意圖。

(Design Equation)分析計算而得。計算過程中，我們引用過去已發表的研究結果，假設 SCR 程序中除硝反應為 NO 濃度的一階，而對 NH_3 濃度為零階反應。詳細之分析過程與相關之數學式請參閱下一章之說明。

四、結果與討論

我們使用 SEM、TEM、EDS、BET 及 XRD 等，來分析我們以前述方法所製備的 SCR 除硝觸媒，以了解所製得之觸媒的性質及形態等。至於觸媒活性的部分，我們所使用的是流體化床反應器，以獲得較準確的實驗數據。以下將討論我們所得到的結果。

觸媒載體

我們所製備的觸媒載體是使用先前所提到的溶膠凝膠法 (Sol-Gel Method) 所製得的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 混成觸媒載體。在 823K 熱處理 6 小時後，藉由 XRD 的分析，我們可以確定我們最終製得的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 粉體是非結晶相態的。我們已知當熱處理溫度達 773K 以上時，我們所得到的 TiO_2 應該是金紅石 (Rutile) 相態，然而，由 XRD 結果(圖 4.1(a))可以發現，對應於金紅石相態的 X-光繞射峰並沒有呈現，這意味著 TiO_2 與 SiO_2 是在原子階層混合，致使 TiO_2 要重新排列成所對應的結晶相態的難度增加。圖 4.2 為 FT-IR 的分析結果，其圖譜顯示所製得之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 觸媒載體含有下列官能基： $\text{Ti-O}(450\text{ cm}^{-1})$ 、 $\text{Si-O}(1050\text{ cm}^{-1})$ 與 $\text{Ti-O-Si}(950\text{ cm}^{-1})$ ，而 Ti-O-Si 鍵結的存在，更進一步的證明了載體中 TiO_2 與 SiO_2 是在原子階層混合均勻。藉由氣體比重測量法 (Gas Pycnometry) 可知，我們所製得的載體的密度

為 2.645 g/cm^3 ，這個值相當接近 SiO_2 的密度(cristobalite 為 2.32 g/cm^3 ，tridymite 為 2.26 g/cm^3 ，石英約為 2.645 g/cm^3)，但比 TiO_2 低很多(銳鈦礦為 3.84 g/cm^3 ，金紅石為 4.26 g/cm^3)，可能的原因是 TiO_2 溶入 SiO_2 的分子結構中而形成相對應的固溶體。圖 4.3 為 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 載體中 Si 和 Ti 的能量分佈圖譜(EDS)，相對應的元素比例如表 4.1 所示。我們可由此知 Si 與 Ti 的比例約為 1.04，而這個比例與我們所期望的值幾乎相等。而圖 4.4 為元素分佈圖(EDM)，由此圖我們更可以進一步的確認，以溶膠凝膠法所製得的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 載體，在成分的分佈上十分均勻。圖 4.5(a)為製得之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 粉體之 SEM 圖， $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 觸媒載體是由凝聚的次微米級的粒子所組成。

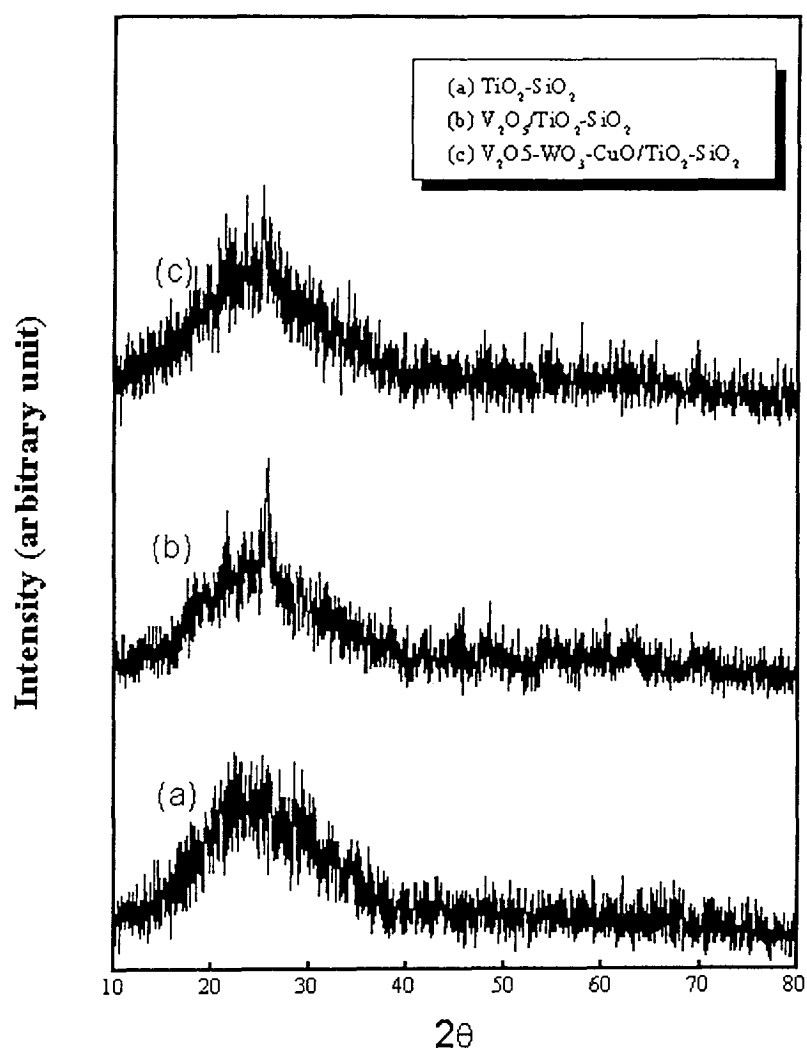


圖 4.1 所製備觸媒之 XRD 圖譜：(a) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ；
(b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ；(c) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 。

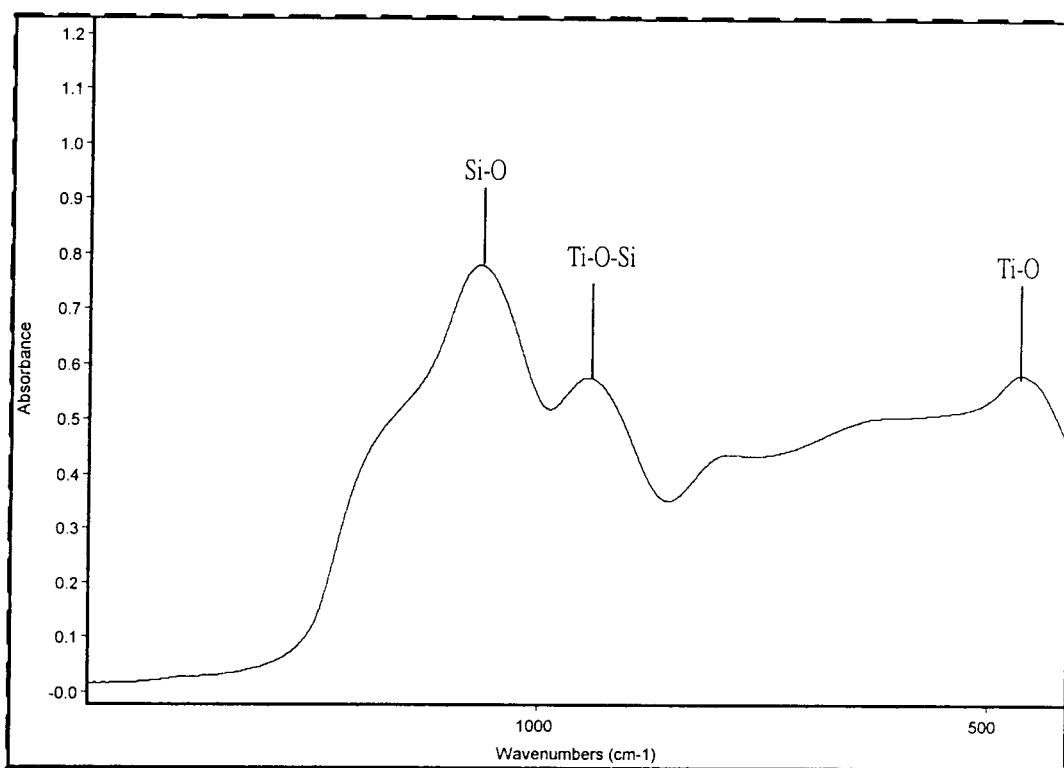


圖 4.2 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 之 FT-IR 圖譜。

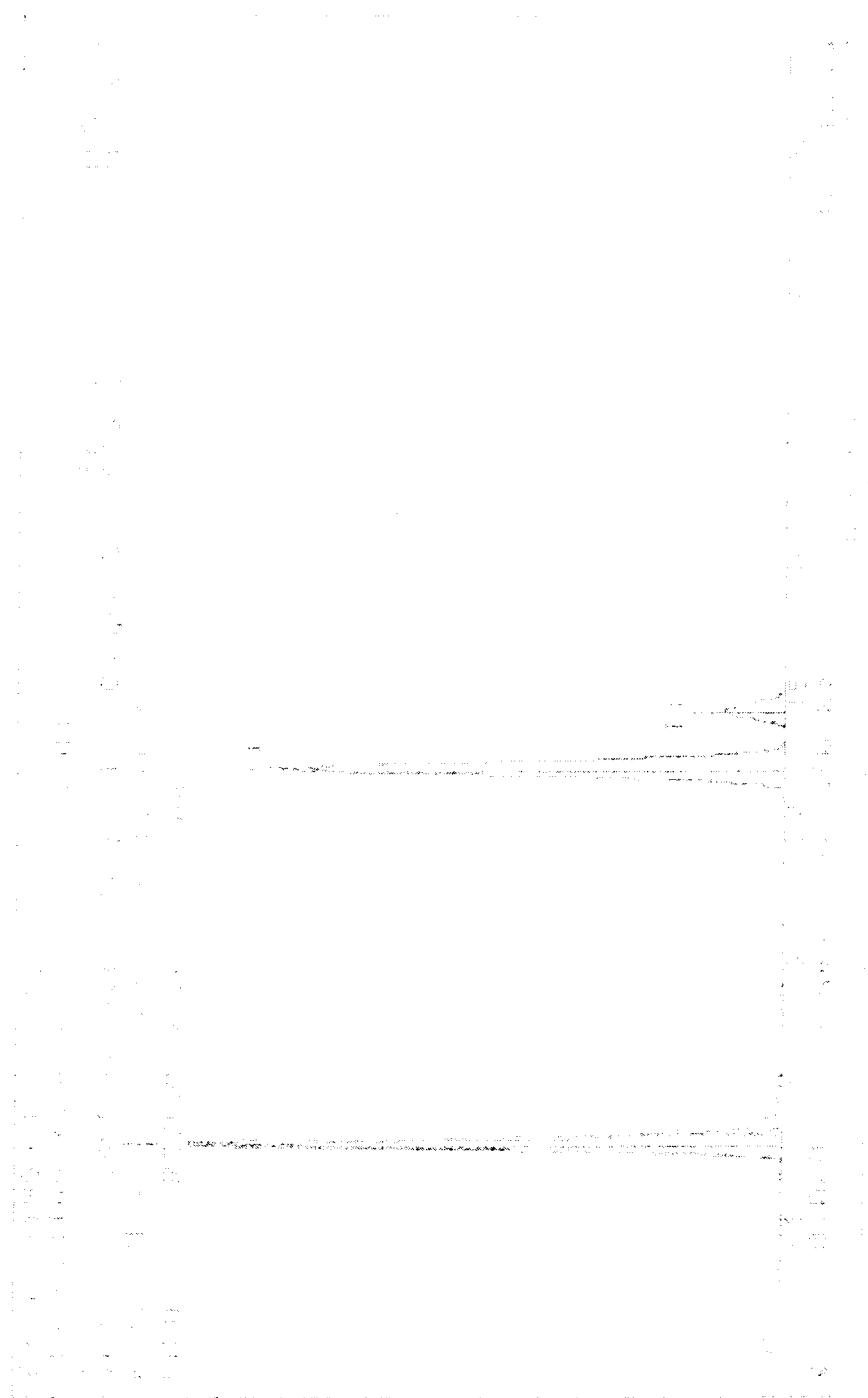


圖 4.3 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 觸媒載體之 EDS 圖譜。

表 4.1 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 及 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 中各元素成分比例。

Sample	Relative atomic ratios (%)				
	Ti	Si	V	W	Cu
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ support	49	51			
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	44	51.6	4.4		
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	40.8	56.07	0.21	0.33	2.56

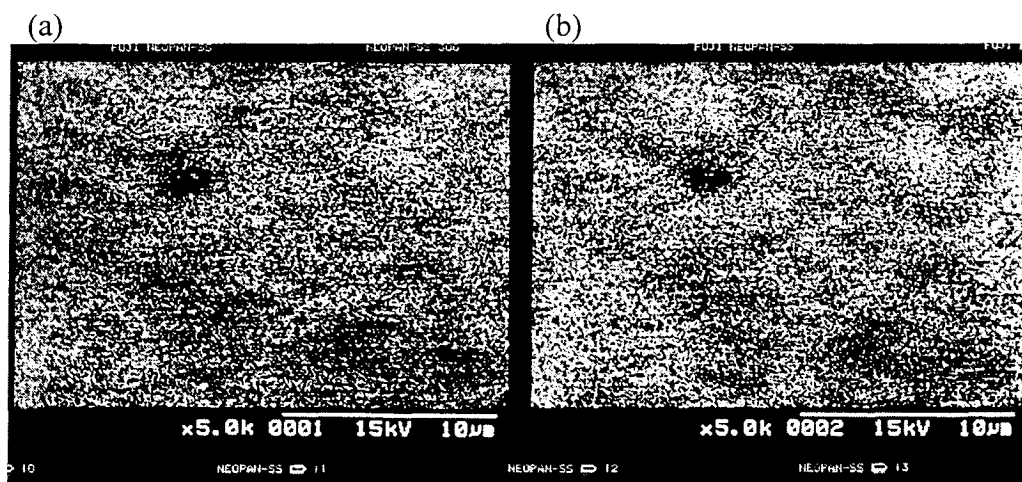


圖 4.4 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 觸媒載體之元素分佈圖, (a)Ti ; (b)Si。

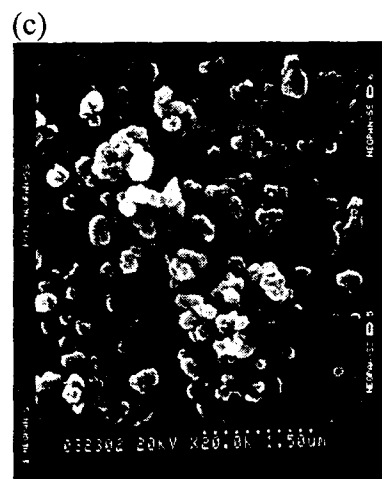
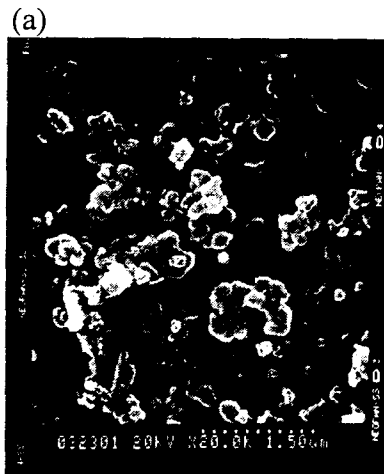
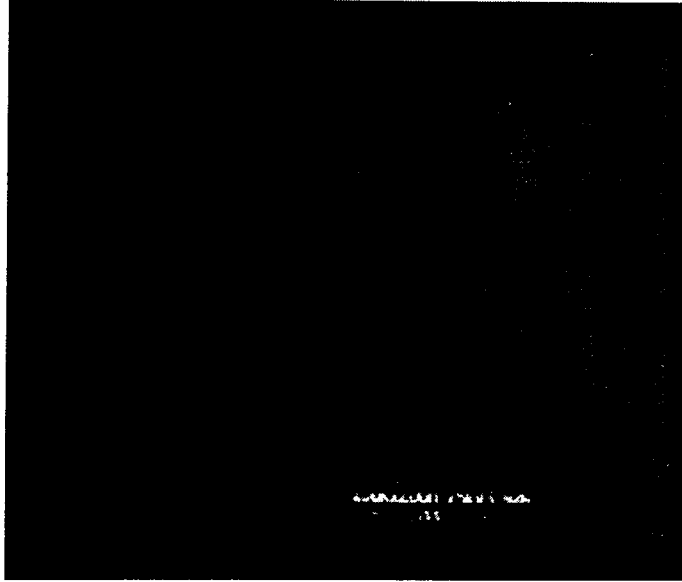


圖 4.5 觸媒之 SEM 顯微照片, (a) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$; (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$;
(c) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 。

除硝觸媒

在 SCR 除硝反應中所使用的觸媒是 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 及 $V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$ ，其製備方法是使用先前所提過的含浸法 (Impregnation Technique)。XRD 的分析結果如(圖 4.1(b))指出金紅石相態 TiO_2 的(110)晶面在 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 中出現。過去研究指出 V_2O_5/TiO_2 中，當 V_2O_5 與 TiO_2 的(110)晶面結合時，才會顯現出觸媒活性。在我們所製得的 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 中，金紅石 TiO_2 (110)晶面的出現表示在此方法中， V_2O_5 與載體中的 TiO_2 正確鍵結。EDS 分析結果顯示所製得的 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 的元素比為 $Ti:Si:V=1:1.17:0.1$ ，這個比例相當於此觸媒含有 0.69 mol%之 V_2O_5 。 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 觸媒之粒子形態如圖 4.5(b)所示。我們所製備的另一種觸媒 $V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$ 的成分元素比例為 $Ti:Si:V:W:Cu=1:1.37:0.005:0.008:0.063$ ，(如表 4.1 所示)，在 $V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$ 中約有 3 mol%的活性物質組成。圖 4.5(c)顯示出此粉體粒子的形態。圖 4.6 為 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 與 $V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$ 的 TEM 顯微圖片，與 TiO_2-SiO_2 的 TEM 圖比較可以清楚的發現，我們所製備的除硝觸媒的活性物質都附著在 TiO_2-SiO_2 表面上，並沒有發現單獨存在的活性化合物。

(a)



(b)

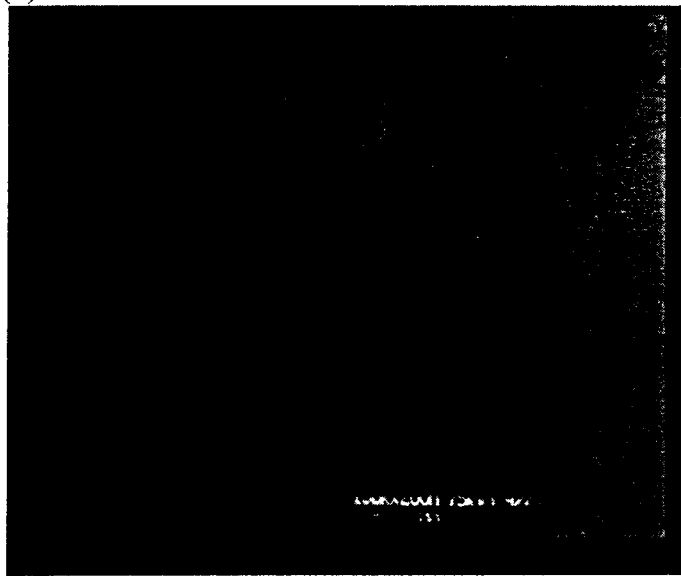


圖 4.6 觸媒之 TEM 顯微照片, (a) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$; (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$;
(c) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 。

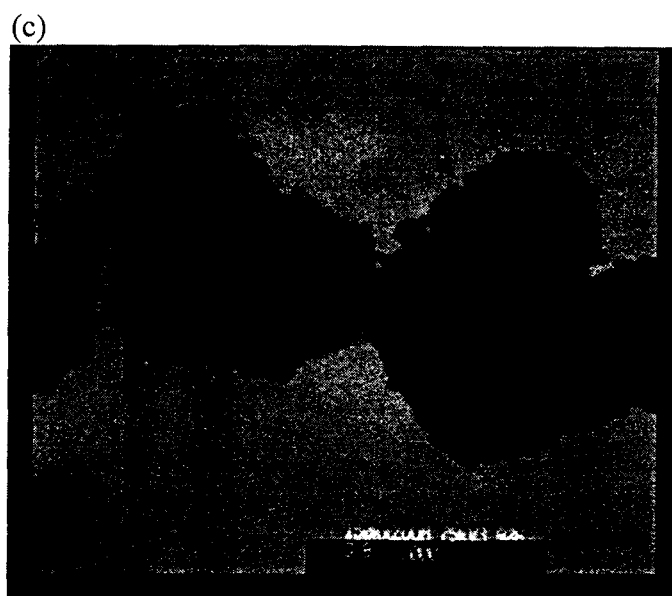


圖 4.6 觸媒之 TEM 顯微照片,(a) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$; (b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$;
(c) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 。

表 4.2 為觸媒的比表面積與孔洞體積，我們可由觸媒比表面積的減少可以得知，觸媒活性物質可能也包覆住觸媒載體粒子。

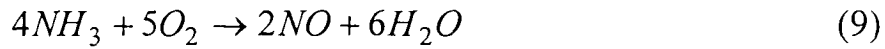
表 4.2 兩種觸媒之比表面積及孔洞體積。

Catalyst	Specific surface area (m^2/g)	Total pore volume (cc/g)
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	127.33	0.1394
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	82.475	-

觸媒活性

本研究製備之 SCR 觸媒之活性測試是將觸媒粉體置於一流體化床反應器，並在預定之溫度下導入 N_2 、 O_2 、 NH_3 及 NO 之氣體混合物(氣體混合物的組成在實驗過程部分中已有說明)。

圖 4.7 為在不同溫度下 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 與 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的 NO 轉化率變化情形。在 623K 時， $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的 NO 轉化率達到 100%，然而當溫度超過 673K 時，轉化率卻隨著溫度上升而下降。 NH_3 在 673K 以上時會氧化成 NO (如式 9)。



所以我們可以知道 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的 NO 轉化率減少是因為 NH_3 的氧化。雖然 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的 NO 轉化率變化對反應溫度情形和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 相似，但是 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 在達到 100 % NO 轉化率時的溫度範圍(573~723K)卻比 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (623~673 K) 較為寬廣。此外，在所有的操作溫度下， $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的活性都比 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 為高。以上這些都證明在含有 V_2O_5 的 SCR 觸媒中加入 WO_3 及 CuO 可以增加除硝的活性及達到 100% NO 轉化率時的操作溫度範圍。

圖 4.8 顯示出在三種不同的氣體進料狀態下， $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的 NO 轉化率與反應溫度變化情形。我們可以發現，即使反應系統的空間時間(space time)改變， $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 在達到 100%的 NO 轉化率時仍具有相當寬廣的溫度範圍(573~723K)。然而，當溫度超過 723K 時，操作在較高空間時間的 NO 轉化率較操作在較低空間時間的為低，而造成此一現象的主要原因是由於遲滯時間的加長增加了 NH_3 的氧化。

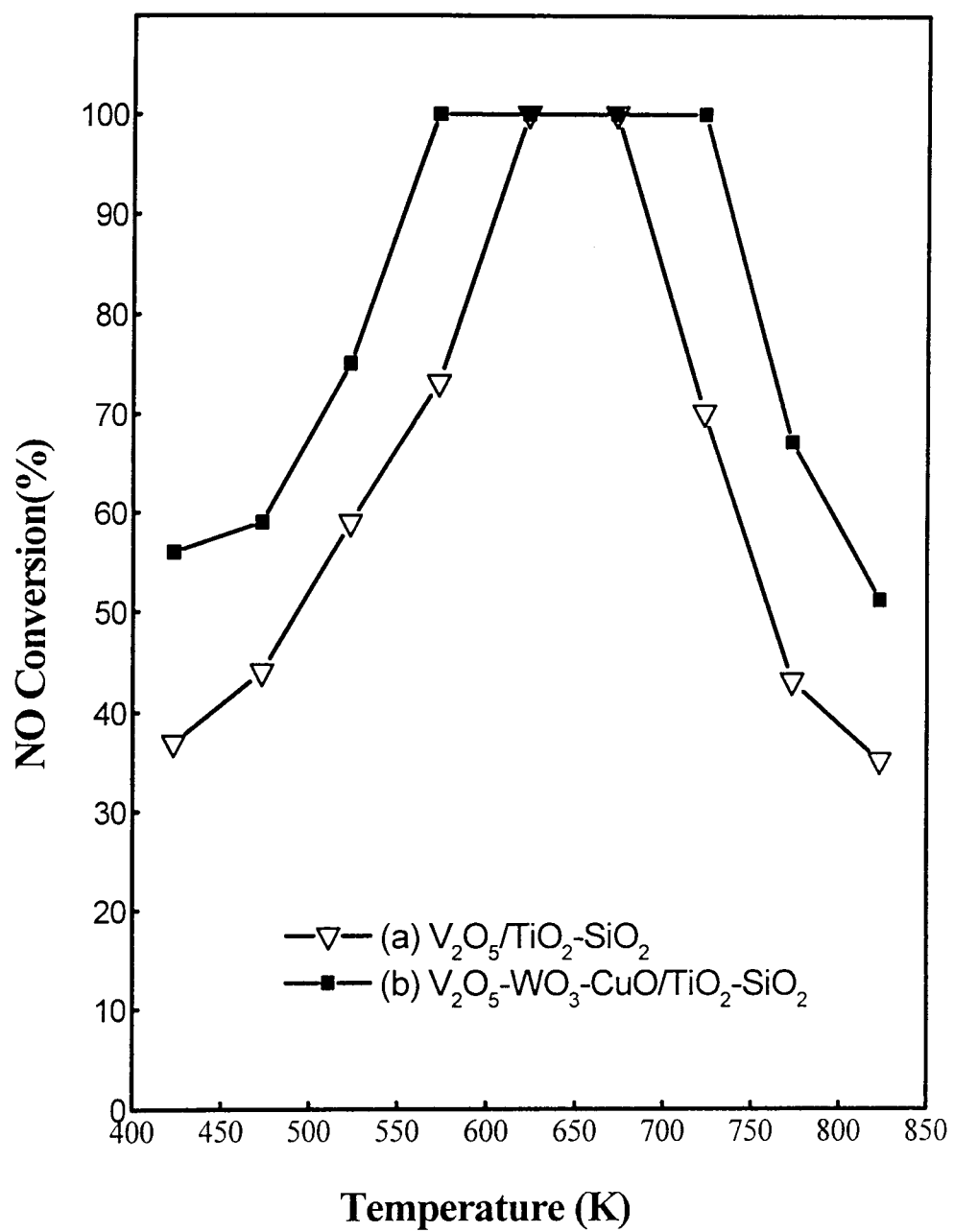


圖 4.7 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 與 $V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$ 之 NO 轉化率對反應溫度關係圖。

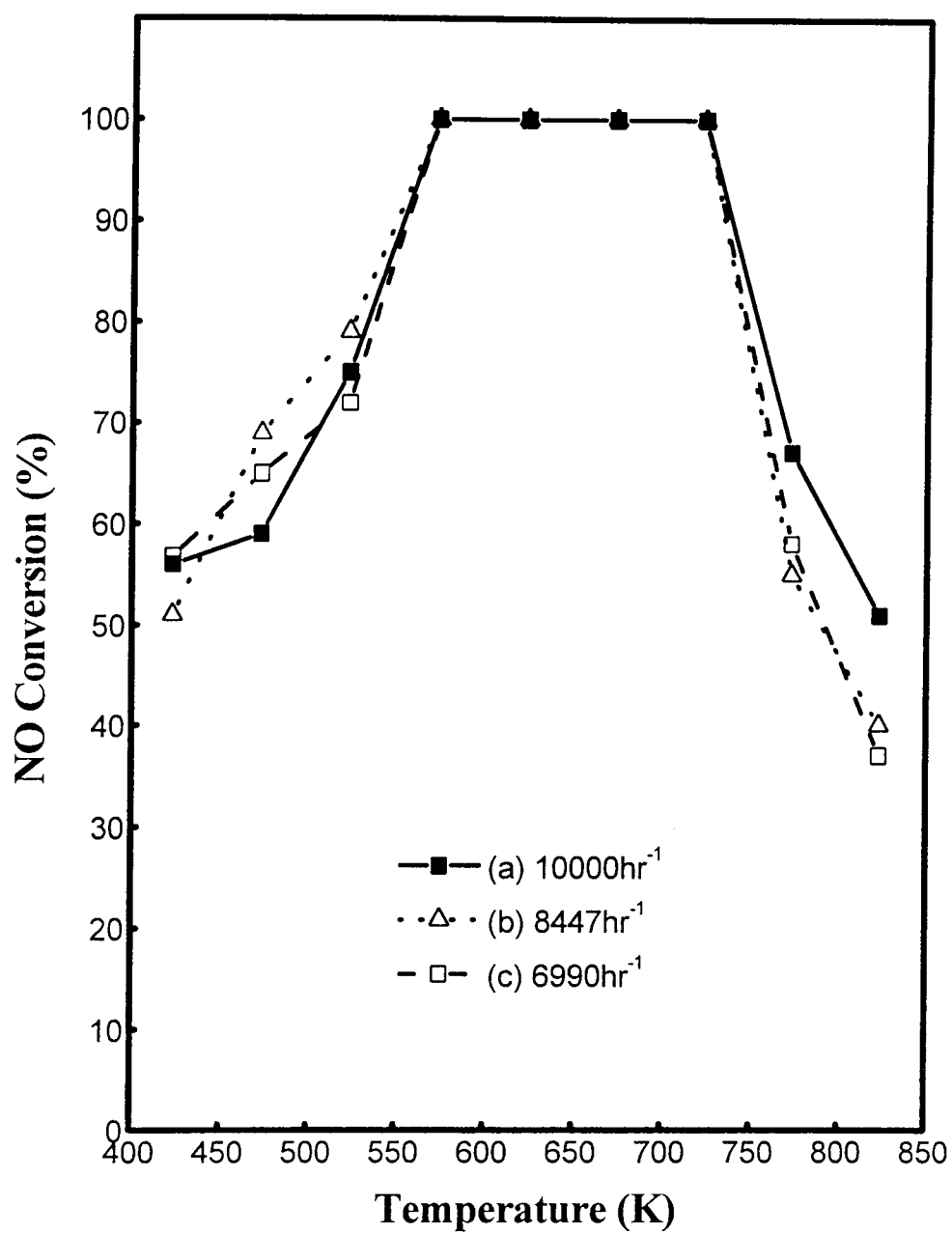


圖 4.8 在不同空間流速下, $V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$ 觸媒之 NO 轉化率對反應溫度關係圖。

觸媒抗毒性

SO₂ 對 SCR 觸媒活性影響的測試是藉由在過程中的進料氣體混合物中加入 625 ppm 的 SO₂。圖 4.9 是在有 SO₂ 存在的情況下 NO 轉化率對反應溫度的圖形。我們可以發現，SO₂ 的存在對於 V₂O₅/TiO₂-SiO₂ 與 V₂O₅-WO₃-CuO/TiO₂-SiO₂ 的活性都會造成消滅的現象，然而 SO₂ 對 V₂O₅-WO₃-CuO/TiO₂-SiO₂ 的影響較對 V₂O₅/TiO₂-SiO₂ 的影響小。V₂O₅-WO₃-CuO/TiO₂-SiO₂ 在 623K 時，即使反應氣體中有 SO₂ 的存在，仍然可以達到 100% 的 NO 轉化率。由此可知，當加入 WO₃ 及 CuO 於含有 V₂O₅ 的 SCR 觸媒可以有效的增加觸媒對於 SO₂ 的抗毒性。

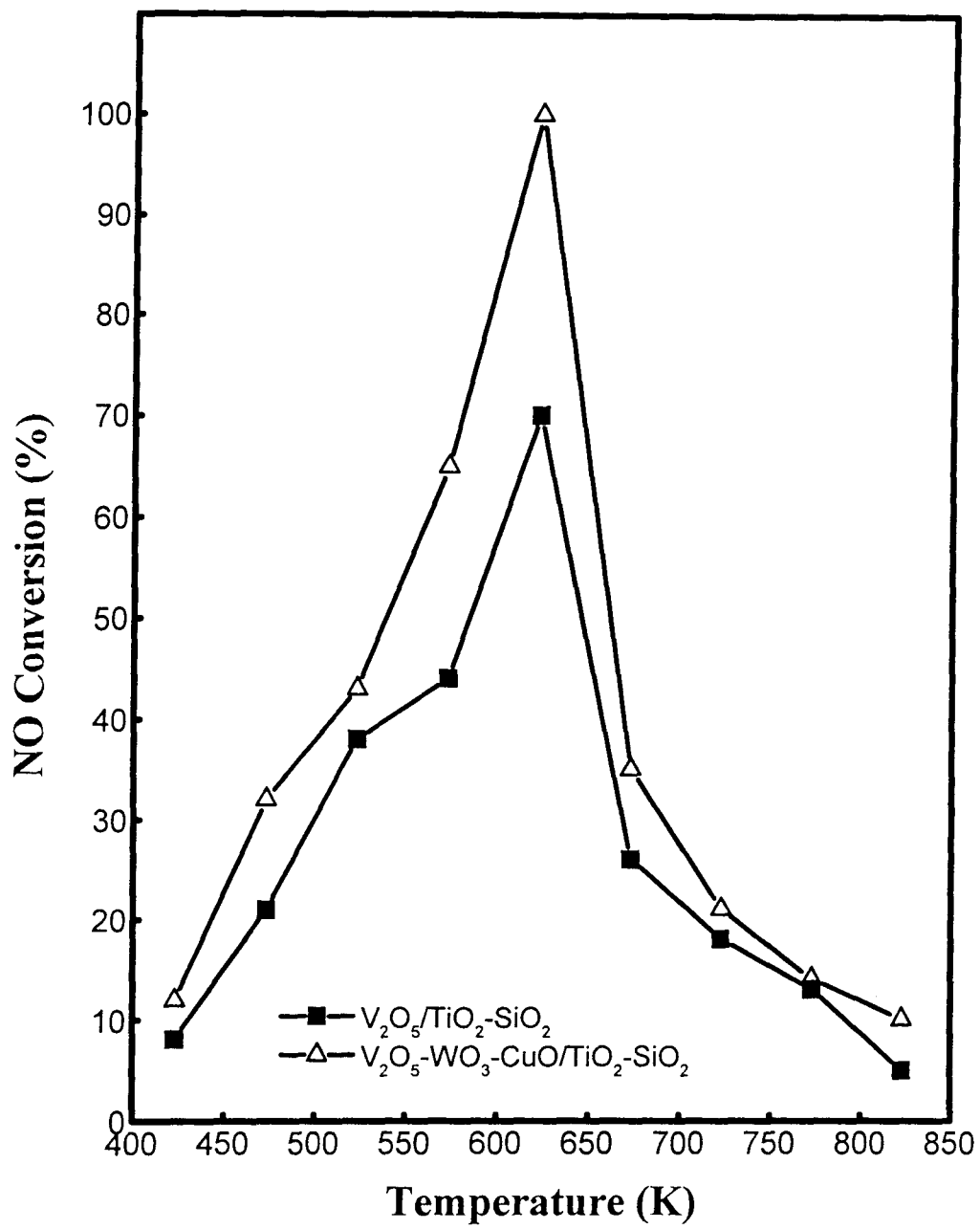


圖 4.9 氣體成分含有 SO_2 時, V_2O_5/TiO_2-SiO_2 及 $V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$ 之 NO 轉化率對反應溫度之關係圖。

觸媒活化能

藉由所製備的觸媒在觸媒活性測試中的實驗數據，我們可以計算出所製備之 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 及 $V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$ 觸媒在除硝催化反應中的活化能(Activation Energy)及其相對應的頻率係數(Frequency Factor)。在除硝過程中假設 NO 的轉化是一階反應且其反應速率式如下^{7,17,18}

$$-r_{NO} = kC_{NO} \quad (10)$$

其中 $-r_{NO}$ 是在此程序中 NO 的反應速率， k 是反應速率常數， C_{NO} 是程序中 NO 的濃度。在本研究中使用一流體化床反應器。假設觸媒粉體完全懸浮在上吹的氣流中，且觸媒在反應器中沒有質量的損失，所以我們可以假設此流體化床的設計方程式(design equation)為連續攪拌槽式反應器(CSTR)，如

$$-r_{NO} = \frac{F_{NO,0}X_{NO}}{w} \quad (11)$$

其中 $F_{NO,0}$ 是 NO 的初莫耳流率， X_{NO} 是 NO 的轉化率，而 w 是反應器中所使用的觸媒質量。因為在進料反應氣體中，NO 的濃度十分稀薄，所以在反應器中 C_{NO} 與 X_{NO} 的關係可以寫成如下所示

$$C_{NO} = C_{NO,0} \left(\frac{1 - X_{NO}}{1 + \varepsilon X_{NO}} \right) \approx C_{NO,0} (1 - X_{NO}) \quad (12)$$

合併式(10)、(11)、(12)可以得到下列的關係式

$$kC_{NO,0}(1 - X_{NO}) = \frac{F_{NO,0}X_{NO}}{w} \quad (13)$$

已知

$$F_{NO,0} = C_{NO,0}v_0 \quad (14)$$

所以可以改寫式(13)為

$$k = \left(\frac{X_{NO}}{1 - X_{NO}} \right) \left(\frac{v_0}{w} \right) \quad (15)$$

故對於在流體化床反應器中低濃度的一階反應之反應常數(k)，可以使用所推導之式(15)求得。表 4.3 所列為計算 V_2O_5 - WO_3 - CuO / TiO_2 - SiO_2 之反應速率常數 k 之實驗數據， V_2O_5 / TiO_2 - SiO_2 則列於表 4.4。

在反應器中，溫度對反應速率常數的影響可以使用 Arrhenius 方程式來描述：

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (16)$$

其中 E_a 是活化能， T 是反應溫度，而 A 是頻率係數。依照式(16)所述， $\ln(k)$ 應該和反應溫度的倒數 $\left(\frac{1}{T}\right)$ 呈線性關係。如以 $\ln k$ 對 $\left(\frac{1}{T}\right)$ 作圖，我們可以從相對直線的斜率及截距求出活化能及頻率係數。實驗計算結果的相關資料如圖 4.10 及 4.11 所示。依照以上的推導我們可以得到不同觸媒在除硝反應中的活化能及頻率係數。表 4.5 列出了 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 及 $V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$ 觸媒在除硝反應中的 E_a 及 A 值。表 4.6 則列出了使用不同方法製備出的 SCR 觸媒的活化能值。表 4.7 則是以不同方法所製得的 SCR 觸媒達最高 NO 轉化率時的操作溫度範圍及 NO 轉化率。

經由比較各製程所製備之 SCR 除硝觸媒之活化能及 SCR 操作溫度範圍，我們可以發現，本研究製備之觸媒的使用效果及表現均較其他製程為優。

表 4.3 V_2O_5 - WO_3 - CuO/TiO_2 - SiO_2 觸媒之活性測試實驗數據。

Experiment No.	$\frac{U_0}{W}, \left[\frac{g \cdot s}{cm^3} \right]$	$T, [K]$	X_A	$k^*, \left[\frac{g \cdot s}{cm^3} \right]$
I	209.2	423	0.56	266.25
		473	0.59	301.04
		523	0.75	627.6
II	176.68	423	0.51	183.89
		473	0.69	393.3
		523	0.79	664.65
III	146.21	423	0.57	193.8
		473	0.65	271.53
		523	0.72	376

* 為計算值

表 4.4 V_2O_5 - TiO_2 - SiO_2 觸媒之活性測試實驗數據。

$\frac{U_0}{w}, \left[\frac{g \cdot s}{cm^3} \right]$	T, [K]	X_A	$k^*, \left[\frac{g \cdot s}{cm^3} \right]$
209.2	423	0.37	122.86
	473	0.44	164.4
	523	0.589	299.8
	573	0.73	565.6

* 為計算值

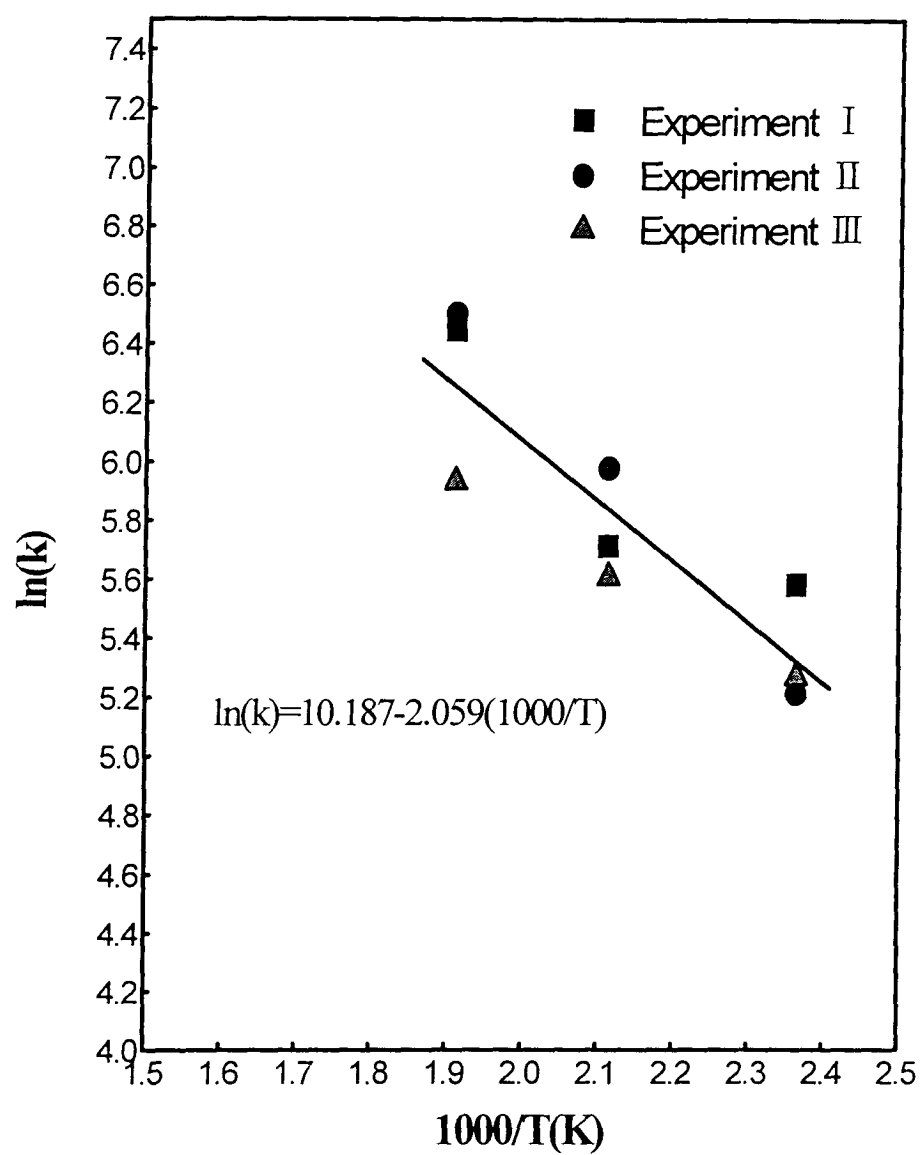


圖 4.10 $V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$ 觸媒之 $\ln(k)$ 對 $\frac{1000}{T}$ 關係圖。

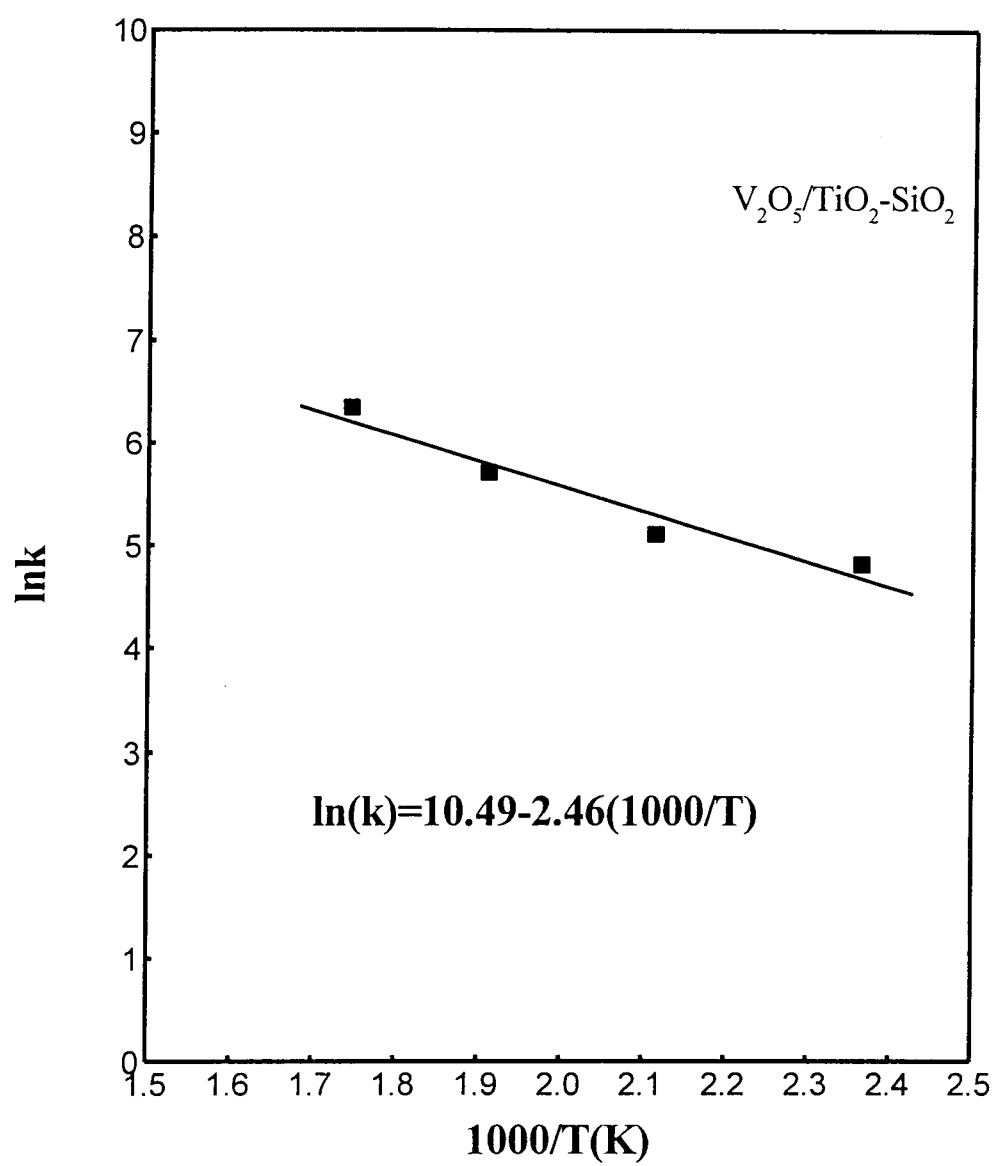


圖 4.11 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 觸媒之 $\ln(k)$ 對 $\frac{1000}{T}$ 關係圖。

表 4.5 兩除硝觸媒依計算所得之活化能及頻率因子。

Catalyst	Activation energy $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	Frequency factor $\left[\frac{cm^3}{g \cdot sec}\right]$
V ₂ O ₅ /TiO ₂ -SiO ₂	20.452	10490
V ₂ O ₅ -WO ₃ -CuO/TiO ₂ -SiO ₂	17.12	10187

表 4.6 不同 SCR 觸媒的除硝反應活化能。

Catalysts	Activation energy $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	Preparation of catalyst	Reference
V ₂ O ₅ /TiO ₂	40~55	Co-precipitation + impregnation	69
V ₂ O ₅ /TiO ₂ -SiO ₂	37~65		15
V ₂ O ₅ /TiO ₂ -SiO ₂	20.45	Sol-gel+impregnation	From this study
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂	30~40	impregnation	15
V ₂ O ₅ -WO ₃ -CuO/TiO ₂ -SiO ₂	30.62	Co-precipitation+ impregnation	65
V ₂ O ₅ -WO ₃ -CuO/TiO ₂ -SiO ₂	17.12	Sol-gel+impregnation	From this study

表 4.7 不同 SCR 觸媒之除硝反應操作溫度範圍。

Catalysts	Temperature ranges (K)	NO conversion (%)	Reference
V_2O_5/TiO_2	598-673	85	66
V_2O_5/TiO_2-SiO_2	500-630	100	67
$V_2O_5-WO_3/TiO_2$	550-723	95	41
WO_3/TiO_2	623-693	95	68
CuO/TiO_2	473-573	90	51
$V_2O_5-WO_3-CuO/TiO_2-SiO_2$	573-723	100	rom this study

五、結論

由本研究可以發現，以溶膠凝膠法所製備之非結晶 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 粉體，具有較均勻的成分組成及較高的比表面積，實為觸媒載體的最佳材料。實驗結果也顯示以含浸法可以將活性化合物均勻的分散在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 粒子表面上。

除硝測試的結果也顯示，在任何溫度下， $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO/TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的活性皆較 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 為優，即使反應氣體中有 SO_2 的存在， $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO/TiO}_2\text{-SiO}_2$ 在 573K 時仍能達到 100% 轉化率。所有的結果都顯示在含有 V_2O_5 的 SCR 觸媒中，加入 WO_3 及 CuO 可以增加觸媒除硝的活性及對 SO_2 的抗毒性，此外，當達到 100% 的 NO 轉化率時，也有較寬廣的操作溫度範圍。

觸媒的活化能計算結果顯示， $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的活化能約為 20.452 kJ/mole，頻率係數為 $10490 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$ ，而 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CuO/TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的活化能為 17.12 kJ/mole，頻率係數為 $10187 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$ 。與其他 SCR 觸媒的活化能比較可以發現，本研究製得之觸媒性質較其他觸媒更為優異。

參考文獻

1. T. Nakatuuji and A. Miyamoto, *Catal. Today* 10 (1991) 21
2. E. J. Compobenedtto and T. Murataka, *American Powder Conference Chicago*, Illinois, April 23 (1990)
3. G. C. Bond and S. F. Tahir, *Appl Catal.* 71 (1991) 1
4. G. Deo and I. E. Wachs, *J. Catal.* 176 (1994) 323
5. T. Shikada, K. Fujimoto, T. Kunugi, H. Tominuga, S. Kanekoand, and Y. Kubo, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20 (1981) 91
6. G. Ramis, G. Busca and P. Forzatti, *Appl. Catal.*, 1B (1992) 9
7. H. Bosch and F. Janssen, *Cata. Today* 2 (1988) 369
8. J. H. A. Kiel, W. Prins and W. P. M. van Swaaij, *Appl. Catal.*, (1992) 13
9. H. Chen and C. Chang, *J. Chinese Inst. Environmental Engr.*, 2 (1992) 161
10. 吳榮宗, 石油第三十卷第一期, 65 (1994).
- 11.N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic, and H. Topsoe, *J Catal.*, 151 (1995) 241
- 12.R. Rosin and T. Bell, *J Catal.*, 134 (1992) 492
- 13.H. G. Lintz and T. Turek, *Appl. Catal. A General*, 85 (1992) 13
- 14.J. P. Solar, P. Basu, and M. P. Shatlock, *Catal. Today*, 14 (1992) 211
- 15.M. D. Amiridis and J. P. Solar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 978
- 16.T. Shikada, K. Fujimoto, T. Kunugi, H. Tominuga, and Y. Kubo, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 91

17. A. Inomata, A. Miyamoto and Y. Marakami, *J. Catal.* 62 (1980) 140
18. W. C. Wong and K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 179
19. E. T. C. Vogt, A. Boot, A. J. van Dill, J. W. Geus, F. J. J.G. Jansen and F.M.G. van der Kerkhof, *J. Catal.*, 114 (1988) 313
20. G. Ramis, L. Yi, G. Busca, M. Turco, E. Kotur and R. J. Willey, *J. Catal.*, 157 (1995) 523
21. P. J. Gellings, *Specialist Periodical Reports-Catalysis*, Vol. 7, p. 105. Royal Society of Chemistry, London, 1985
22. S. Matsuda and A. Kato, *Appl. Catal.*, 8 (1983) 149
23. G. Deo and I. E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 335
24. M. Inomata, K. Mori, A. Myiamoto, T. Ui, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 754
25. G. Hausinger, H. Shmelz and H. Knozinger, *Appl. Catal.*, 39 (1988) 267
26. G. T. Went, S. T. Oyama and A. T. Bell, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 4240
27. F. Roozeboom, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema and V. H. J. *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2783
28. G. Deo, A. M. turek, I. E. Wachs, T. Machej, J. Haber, N. Eckert and A. M. Hirt, *Appl. Catal.*, 91 (1992) 27
29. S. L. Hu and M. Tom, *J. Catal.*, 158 (1996) 199
30. G. T. Went, L.J. Leu and A. T. Bell, *J. Catal.*, 134 (1992) 479
31. C. Cristiani, G. Busca and P. Forzatti, *J. Catal.*, 116 (1989) 586
32. G. Ramis, C. Cristiani, P. Forzatti and G. Busca, *J. Catal.*, 124 (1990) 574

- 33.J. Svachua, L. J. Alemany, N. Ferlazzo, P. Forzatti, E. Tronconi and F. Bregani, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 826
- 34.J. Svachua, N. Ferlazzo, P. Forzatti, E. Tronconi and F. Bregani, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 1053
- 35.G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti and F. Bregani, *Langmuir*, 8 (1992) 1744
- 36.L. Lietti, J. Svachua, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis and F. Bregani, *Catal. Today* 17 (1993) 131
- 37.A. T. Bell and J. J. Carberry, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27 (1985) 1
- 38.G. C. Bond, S. Flamerz and L. Wan Wijk, *Catal. Today* 1 (1987) 229
- 39.F. Hilbrig, H. E. Gobel, H. Knozinger, H. Schmelz, and B. Lengeler, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6973
- 40.G. Deo and I. E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 323
- 41.L. Lietti, P. Forzatti and F. Bregani, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 3884
- 42.V. I. Marshneva, E. M. Slavinskaya, O. V. Kalinkina, G. V. Odegova, E. M. Moroz, G. V. Lavrova and A. N. Salanov, *J. Catal.*, 155 (1995) 171
- 43.V. Higgs and J. Pritchard, *Appl. Catal.*, 25 (1986) 149
- 44.J. Blanco, P. Avila and J. L. G. Fierro, *Appl. Catal.*, 96 (1993) 331
- 45.G. Centi, A. Riva, N. Passarini, G. Brambilla, B. K. Hodnett, B. Delmon and M. Ruwet, *Chem. Eng. Sci.*, 45 (1990) 2679
- 46.G. Centi, N. Passarini, S. Perathoner and A. Riva, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 1947
- 47.G. Centi, N. Passarini, S. Perathoner and A. Riva, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 1956

48. G. Centi, N. Passarini, S. Perathoner, A. Riva and G. Stella, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 1963
49. J. H. A. Kiel, A. C. S. Edelaar, W. Prins and W. P. M. van Swaaij, *Appl. Catal.*, B1 (1992) 41
50. G. L. Bauerle, S. C. Wu and K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 17 (1978) 117
51. H. Matralis, S. Fiasse, R. Castillo, Ph. Bastians, M. Ruwet, P. Grange and B. Delmon, *Catal. Today* 17 (1993) 141
52. J. P. Chen and R. T. Yang, *J. Catal.*, 125 (1990) 411
53. G. Tuenter, W. F. van Leeuwen and L. J. M. Snepvanger, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25 (1986) 633
54. R. A. Rajadhyaksha and H. Knozinger, *Appl. Catal.*, 51 (1989) 81
55. N. Y. Topsoe, *J. Catal.*, 128 (1991) 499
56. N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic and H. Topsoe, *J. Catal.*, 151 (1995) 226
57. N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic and H. Topsoe, *J. Catal.*, 151 (1995) 241
58. A. Myiamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2366
59. A. Myiamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 2945
60. A. Myiamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, 57 (1979) 526
61. M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, T. Tamaru and K. Tamaru, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 430
62. M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, T. Tamaru and K. Tamaru, *J. Catal.*, 50 (1977) 441

63. J. A. Odriozola, H. Heinemann, G. A. Somorjai, J. F. Garcia, D. L. Banda and P. J. Pereira, *J. Catal.*, 119 (1987) 71
64. 李允賢, 「 V_2O_5/TiO_2-SiO_2 觸媒作為氮氧化物排放之控制」, 國立台灣工業技術學院碩士論文, (1990)
65. 陳建維, 「 $CuO-V_2O_5-WO_3$ 混合觸媒去除氮氧化物效果之研究」, 私立淡江大學碩士論文, (1994)
66. J. W. Beeckman and L.L. Hegedus, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 969
67. C. U. Ingemar Odenbrand, S. T. Lundin and L. A. H. Andersson, *Appl. Catal.*, 18 (1985) 335
68. J. P. Chen and R. T. Yang, *J. Catal.*, 80 (1992) 135
69. W. C. Wong and K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23 (1984) 564